# Beiträge zur Kenntnis einkerniger komplexer Kobaltisulfate und -selenate.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

bei der

Hohen philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

**Kurt Gröhler**
aus Breslau.

---

Promotion: 6. März 1926.
Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1925.

---

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Breslau.
Referent: Prof. Dr. Jul. Meyer.

---

**Breslau 1925.**
Druck von R. Nischkowsky.

Meinen Eltern

gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# Gliederung.

**Einleitung.** Über das Fehlen komplexer Kobaltsalze des Typus $[Co\,A_6]\,(XH)_3$ und $[Co\,A_5\,X]\,(XH)_2$ in der bisherigen Literatur. Problem.

**Theoretischer Teil.**

I. Versuch einer Erklärung hierfür durch Untersuchungen über den Mechanismus der Bildung von Salzen, deren Säurekomponenten

a) normale Sulfate oder Selenate,
b) Sulfathydrosulfate oder Selenathydroselenate,
c) Hydrosulfate oder Hydroselenate sind.

II. Theorie der Bildung von Hydrosulfaten und Hydroselenaten des Typus $[Co\,A_6]\,(XH)_3$ und $[Co\,A_5\,X]\,(XH)_2$ und Nachweis der genetischen Beziehung saurer, gemischtsaurer und normaler Sulfate und Selenate zu einander.

III. Ausdehnung dieser Theorie auf intrakomplexe Besetzung mit Hydrosulfat- und Hydroselenatresten.

IV. Beitrag zur Klärung der Frage, ob das Salz der Bruttoformel $Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)\,(Cl_2)\,(H_2O)$ gemäß der Wernerschen Formulierung als $[Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)\,(Cl)]\,Cl,\,H_2O$ oder nach Jörgensen als $[Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)\,(H_2O)]\,Cl_2$ anzusprechen sei.

V. Aufklärung der Konfiguration des Chloronitrochlorids und des Nitroaquosulfats.

**Experimenteller Teil.**

I. Beweis für die Richtigkeit der oben entwickelten Hydrosulfattheorie an Beispielen von Salzen des Typus

a) $[Co\,A_6]\,(XH)_3$,
b) $[Co\,A_5\,X]\,(XH)_2$.

II. Nachweis der Richtigkeit der erweiterten Theorie durch das Beispiel eines Salzes vom Typus $[Co\,A_4\,(XH)_2]\,X$.

III. Darstellung einiger neuer Salze zur Durchführung der Untersuchung des Wernerschen Chloronitrochlorids.

IV. Auffindung eines Beispiels von Ionisationsisomerie in der Diazidotetramminreihe im Anschluß an diese Untersuchung.

**Zusammenfassung und Schluß.**

# Einleitung.

Wenn man in der Kobaltkomplexchemie das große Gebiet der bisher bekannten Sulfate oder Selenate der einkernigen Reihen betrachtet, so fällt es auf, daß in den Gruppen $[Co\,A_6)\,X_3$ und $[Co\,A_5\,X]\,X_2$ bisher keine reinen Hydrosulfate oder Hydroselenate vom Typus $[Co\,A_6]\,(XH)_3$ und $[Co\,A_5\,X]\,(XH)_2$ gefunden worden sind, wobei X einen zweiwertigen Säurerest bedeutet. Normale Sulfate und Selenate, z. B. $[Co\,(NH_3)_6]_2\,(SO_4)_3$ sind dagegen in großer Zahl aus allen Reihen der Hexammin- und Monazidopentammingruppe bekannt. Nur wenige Salze sind ferner gefunden worden, die in ionogener Bindung Sulfathydrosulfatanionen vom Typus $(XH)\,X_2$ enthalten. Erst in der Gruppe $[Co\,A_4\,X_2]\,X$, also bei Salzen mit einwertigen Anionen, sind zahlreiche Hydrosulfate und Hydroselenate dargestellt worden. Die Gewinnung der normalen Sulfate $[Co\,A_6]_2\,(SO_4)_3$ war gewöhnlich dadurch erfolgt, daß die Darsteller verdünnte Schwefelsäure auf ein Salz der entsprechenden Reihe, im allgemeinen das Chlorid, einwirken ließen. Auf diese Weise hatte man das gewünschte schwefelsaure Salz meist glatt erhalten, gelegentlich war zu seiner Bildung noch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade nötig gewesen. Zur Bildung eines Sulfathydrosulfats von der Formel $[Co(NH_3)_5Cl]_2(SO_4)(SO_4H)_2$ hatten H. Biltz und Alefeld[1]) konzentrierte Schwefelsäure auf Chloropentamminkobaltichlorid einwirken lassen und die Masse dann in Wasser von 70° gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure war gleichfalls zur Darstellung eines anderen von Frémy und Jörgensen[2]) dargestellten Sulfathydrosulfats verwandt worden. Die Hersteller schrieben diesem Salze die Formel $6\,[Co\,(NH_3)_5\,(OH_2)]\,(SO_4H)_3$, $[Co\,(NH_3)_5\,(OH)]\,(SO_4)_3$, $3\,H_2O$ zu. Es erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, daß sich 6 Moleküle des Trihydrosulfats mit einem Molekül des normalen Sulfats zu einem einheitlichen Salze verbinden sollen, das mit drei Molekülen Wasser kristallisiert. In der gesamten Kobaltkomplexchemie ist kein einziges Salz bekannt, das eine ähnlich komplizierte Zusammensetzung aufweist. An der Richtigkeit der

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39** (1906) 3371.
[2]) J. prakt. Chem. [2] **31** (1885) 68.

Formel muß um so mehr gezweifelt werden, als sich allenthalben die Tatsache beobachten läßt, daß die Natur nach dem allgemeinen Prinzip der Einfachheit arbeitet. Danach dürfte sich auch die angeführte Formel bei genauerer Nachprüfung mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine einfachere Form reduzieren lassen. Immerhin ist sehr wohl anzunehmen, daß Jörgensen unter den Bedingungen, unter denen er arbeitete, ein Sulfathydrosulfatsalz erhalten hat.

Wie schon oben erwähnt, war es indessen nicht gelungen, komplexe Kobaltsalze mit dreiwertigen oder zweiwertigen Anionen zu finden, die nur Hydrosulfat- oder Hydroselenatgruppen in ionogener Bindung enthielten. Ich machte es mir daher zur Aufgabe, Vertreter des bisher unbekannten Typus $X(SO_4H)_3$ herzustellen. Gelang es, derartige Trihydrosulfatsalze zu erhalten, so mußte sich aus deren Darstellungsweise ergeben, ob ein innerer Zusammenhang zwischen den normalen Trisulfatsalzen, den gemischten Sulfathydrosulfaten und den Trihydrosulfaten besteht; man mußte dann ferner entscheiden können, welche Bedeutung z. B. der Größe des Kations für die Hydrosulfatbesetzung zukommt, und welchen Einfluß verschiedene räumliche Anordnung der Hydrosulfatanionen am Kation auf die Stabilität des Gesamtmoleküls ausübt. Schließlich mußte man dann rein theoretisch aus der Kenntnis der Hydrosulfatverhältnisse voraussagen können, ob und unter welchen Bedingungen eine größere Anzahl als drei Hydrosulfatreste an Kationen zu haften vermögen. Es wird nun nicht möglich sein, die Behandlung all dieser Fragen in der hier aufgeführten Reihenfolge wiederzugeben. Die letztgenannten Probleme stehen zu dem Ausgangspunkt, der Darstellung von Trihydrosulfaten, in zu enger Beziehung, als daß man jene von diesen gesondert behandeln könnte, wie denn auch beim Arbeiten weder rein deduktiv noch ausschließlich induktiv verfahren wurde. Vielmehr standen Theorie und Empirie in dauernder Wechselwirkung, die Beobachtungen gaben Anlaß zu Überlegungen, die theoretischen Betrachtungen regten die Versuche an. „Nur in der Gleichzeitigkeit der Beobachtung und denkgemäßen Zusammenfassung beruht die erfolgreiche naturwissenschaftliche Arbeit“ [1]).

[1]) W. Herz.

Zum Schluß sei noch hier angefügt, daß sich durch die Aufklärung der Hydrosulfatverhältnisse indirekt die Möglichkeit ergab, in einer zwischen J ö r g e n s e n u. We r n e r bestehenden Streitfrage, die zu Gunsten des letzteren entschieden zu sein schien, ein gegenteiliges Urteil zu fällen. Den Untersuchungen über die Konstitution der strittigen Verbindungen konnten solche über deren Konfiguration angeschlossen werden, in die gewisse Umsetzungen der Salze einen Einblick zu tun gestatteten.

Außerdem gelang es, im Anschluß daran einige Salze herzustellen, die ein hübsches Beispiel der wechselseitigen Ersetzbarkeit von Schwefel und Selen bilden.

## Theoretischer Teil.

Um das im Vorliegenden geschilderte Problem der Darstellung komplexer Trihydrosulfate mit Erfolg in Angriff nehmen zu können, schien es nötig, zunächst nach einer Erklärung der auffälligen Tatsache zu suchen, weshalb Trihydrosalze bisher nicht gefunden worden sind. Ein Blick in die Literatur der Kobaltkomplexchemie zeigt, welch gewaltige Arbeit auf diesem Gebiete geleistet worden ist, seitdem es Alfred We r n e r gelungen war, durch fortschreitenden Ausbau seiner Koordinationslehre die Blicke weiterer Kreise auf dieses Arbeitsgebiet zu lenken. Bekanntlich schenkte die damalige naturwissenschaftliche Welt dem jungen Gelehrten anfangs wenig Beachtung, als er im Jahre 1893 durch eine Veröffentlichung in der Zeitschrift für anorganische Chemie den Kampf mit dem weithin als vorzüglichen Experimentator bekannten S. M. J ö r g e n s e n aufzunehmen wagte. Zweifellos ist jedoch gerade die Gegnerschaft dieses Mannes, dessen scharfem Blick die der Wernerschen Koordinationslehre anfangs in größerer Zahl anhaftenden Mängel nicht entgingen, dem Werke des strebsamen jungen Gelehrten in besonderem Maße förderlich gewesen. Denn im Laufe eines Jahrzehntes des heftigsten Meinungskampfes über die Berechtigung der Theorie erfuhr diese einen derartigen Ausbau, daß ihr schließlich selbst die ehemaligen Gegner nicht mehr ihre Anerkennung versagen

konnten, sondern sich in der Mehrzahl zu ihr bekannten. Danach waren es die fähigsten Köpfe, die sie aufs tatkräftigste fördern halfen; und so kommt es, daß die Kobaltkomplexchemie im Laufe der letzten 20 Jahre so gründlich und systematisch erforscht wurde, daß dieser großartige Bau kaum noch wesentliche Lücken aufzuweisen hat. Wenn sich eine solche dennoch insofern findet, als unter den zahlreichen definierten komplexen Kobaltsulfaten solche mit drei Hydrosulfatgruppen im Anion fehlen, so mußte dies, schien es, im Wesen des Problems selbst begründet liegen. Eine Untersuchung, die hierüber angestellt wurde, ergab jedoch, daß die Annahme, der Auffindung reiner Hydrosulfate stünden grundsätzliche Hindernisse im Wege, nicht zutraf.

Betrachten wir, um dies zu beweisen, einmal die Bedingungen, unter denen einerseits die normalen Sulfate erhalten worden waren, und diejenigen, welche andererseits zur Bildung von Sulfathydrosulfaten geführt hatten. Wie schon erwähnt, war zur Darstellung der normalen schwefelsauren Salze in den meisten Fällen verdünnte Schwefelsäure benützt worden, während man bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure und nachträglichem geringem Wasserzusatz gemischtsaure Salze erhalten hatte. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die Sulfat- und Sulfathydrosulfatbildung von der jeweiligen Säurekonzentration abhängt. Diese Abhängigkeit wird verständlich durch eine Betrachtung der Dissoziationsverhältnisse der Schwefelsäure. Schwefelsäure in höchster Konzentration ist bekanntlich ein Nichtleiter der Elektrizität. Wird zu ihr in geringer Menge Wasser zugesetzt, so beginnt sie den Strom zu leiten, d. h. sie entsendet Ionen in die Lösung, die den Elektrizitätstransport vermitteln. Nun sind bei der Schwefelsäure, oder ganz allgemein bei starken zweibasischen Säuren, zwei verschiedene elektrolytische Dissoziationen möglich, welche zwei verschiedene Arten von Anionen ergeben. Der Zerfall erfolgt zunächst nach der Gleichung: $H_2A = H^{\cdot} + HA'$, wo A das zweiwertige Anion der Säure ist, d. h. es bildet sich ein einwertiges Anion AH′ neben der äquivalenten Menge Wasserstoffion. Dieser Vorgang entspricht ganz der gewöhnlichen elektrolytischen Dissoziation der einbasischen Säuren. Dann aber tritt die sekundäre Dissoziation ein $HA'' = H^{\cdot} + A''$, wobei das einwertige Anion eine

weitere Zerlegung in Wasserstoffion und das zweiwertige Anion A″ erleidet. Die Reaktion $H_2A = 2H^{\cdot} + A''$, die man als die unmittelbar eintretende ansehen könnte, läßt sich also als das Ergebnis zweier nacheinander stattfindender Vorgänge auffassen. Der Zerfall einer zweibasischen Säure in ihre Ionen beginnt immer mit der ersten Reaktion. Ist die Säure stark, so zerfällt das Ion AH′ weiter in H· und A″, und die Lösung enthält in großer Verdünnung vorwiegend das zweiwertige Ion.

So führt die Dissoziation der Schwefelsäure bei mäßiger Verdünnung zunächst zur Abspaltung von $HSO_4'$-Ionen, wie man auch aus der bei der Elektrolyse konzentrierter Säuren erfolgenden Bildung von Perschwefelsäure

$$2\,SO_4H' \longrightarrow H_2S_2O_8$$

erkennt. Der Vorgang der ersten Dissoziation geschieht nach der neuen Theorie der Säuren [1]), der die Wernersche Auffassung zugrunde liegt, in folgender Weise: Schwefelsäureanhydrid entzieht dem Wasser ein Hydroxylion, wodurch sich das Hydroxylion-Wasserstoffiongleichgewicht des Wassers verschiebt unter starker Vermehrung der Wasserstoffionen:

$$SO_3 + OH' + H^{\cdot} = SO_4H' + H^{\cdot}$$

Die Bildung des Anions $SO_4''$, die je nach der Verdünnung dann weiter entsteht, kann man sich in folgender Weise denken: Da das Wasser, wenngleich in kleinstem Maßstabe, auch in Sauerstoffionen und Wasserstoffionen dissoziiert ist, so entnimmt das Schwefelsäureanhydrid dem Wasser Sauerstoffionen

$$SO_3 + O'' + 2H^{\cdot} = [SO_4]''H_2^{\cdot\cdot}.$$

Das Zustandekommen der Reaktion rührt in letzter Linie daher, daß der Schwefel bestrebt ist, Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 zu bilden

$$\left[\begin{matrix} O^{\cdot} \\ O^{\cdot} \end{matrix} S \begin{matrix} :O \\ :O \end{matrix}\right] H_2$$

Man hat berechnet [2]), daß in halbnormalen Lösungen die erste Stufe der Dissoziation $H_2SO_4 = H^{\cdot} + HSO_4'$ rund 80 % beträgt, während die zweite $HSO_4' = H^{\cdot} + SO_4''$ etwa zu 15 %

[1]) R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen, II. Aufl. 1924, 521.

[2]) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, 1919, 334.

vorhanden ist. Man sollte nun erwarten, daß sich aus solchen Lösungen, die in überwiegender Menge $HSO_4'$-Ionen enthalten, Hydrosulfate ausfällen lassen. Das ist jedoch nicht der Fall, denn nicht die Ionenkonzentration spielt bei der Fällung die entscheidende Rolle, sondern ausschlaggebend ist die Schwerlöslichkeit. Den Beweis dafür liefert die $BaSO_4$-Fällung, die in Lösungen vorgenommen wird, welche eine weit größere Konzentration an $HSO_4'$- als an $SO_4''$-Ionen enthalten. Denn auf Grund sehr eingehender Untersuchungen über das Dissoziationsschema der Schwefelsäure ist von Luther[1]) u. Drucker[2]) durch Leitfähigkeitsmessungen und auf kryoskopischem Wege festgestellt worden, daß die $SO_4''$-Konzentration erst in Verdünnungen von $n/_{10}$ abwärts wesentliche Beträge erreicht. Für die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bariumverbindungen ist es gleichgültig, in welchem Verhältnis die Ionen $HSO_4'$ und $SO_4''$ in einer Lösung vorhanden sind. Durch die Fällung des schwerstlöslichen Bariumsalzes $BaSO_4$ wird zuerst nur das $SO_4''$-Ion entfernt. Sowie dies aber eintritt, bildet sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus dem $HSO_4'$-Ion nach der Formel $HSO_4' = H^{\cdot} + SO_4''$ neues, das wieder gefällt wird, bis praktisch die gesamte Schwefelsäure über das Zwischenstadium der Sulfationenbildung niedergeschlagen ist. Andererseits ergibt sich aus den geschilderten Dissoziationsverhältnissen der Grund, weshalb die Fällung des Bariumsulfats in nicht zu saurer Lösung vorgenommen werden darf. Denn wenn die Hydrosulfationenkonzentration sehr groß ist, wenn also die Lösung sehr sauer ist, bleibt eine meßbare Menge von $HSO_4''$-Ion unzersetzt und wird nicht gefällt. Aus solchen Lösungen läßt sich dann, wenn die Konzentration stark genug ist, direkt ein Bariumhydrosulfat erhalten. So hatten Jul. Meyer u. W. Friedrich[3]) eine gesättigte Lösung von $BaSO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und konnten nachweisen, daß sich unter diesen Bedingungen eine Bariumschwefelsäure gebildet hatte, deren Zusammensetzung der Formel $H_2[Ba(SO_4)_2]$ entsprach. Sie hatten diese durch elektrolytische Überführung im Anodenraum so angereichert, daß sie auskristallisierte und analysiert

[1]) Ztschr. f. E. Ch. 13 (1907) 295.
[2]) Ztschr. f. E. Ch. 17 1911 (389.)
[3]) Ztschr. f. phys. Ch. 101 (1922) 498.

werden konnte. Auf ähnliche Weise waren sie zur analogen $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ gelangt.

Der hier geschilderte Vorgang ist mit der bekannten Ausfällung von NaCl aus einer gesättigten Kochsalzlösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zu vergleichen. Durch den gleichionigen Zusatz wird in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes $[Na^{\cdot}] \cdot [Cl'] = K \cdot [NaCl]$ das Konzentrationsprodukt der Cl'-Ionen vermehrt, wodurch eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zugunsten der rechten Seite der Gleichung eintritt. Das Konzentrationsprodukt von NaCl überschreitet das Löslichkeitsprodukt des Kochsalzes, das infolgedessen ausfällt. Auf die Bariumsulfatverhältnisse übertragen ergibt sich: Vermehrung der $HSO_4'$-Ionen-Konzentration bewirkt Vergrößerung der Konzentration von $Ba(HSO_4)_2$ in der Massenwirkungsgleichung $[Ba^{\cdot\cdot}][HSO_4']^2 = K[Ba(HSO_4)_2]$.

Was ergibt nun ein Vergleich der an der Bariumsulfatfällung studierten Verhältnisse mit den für uns in Frage kommenden der Bildung komplexer Kobaltisulfate? Läßt man verdünnte Schwefelsäure auf das zu verwandelnde Komplexsalz einwirken, so wird man erwarten müssen, daß die in dieser Lösung reichlich vorhandenen $SO_4''$-Ionen mit dem komplexen Kation in analoger Weise wie bei der eben beschriebenen Bariumsulfatfällung unter Bildung eines normalen Sulfates zusammentreten. Ein solches würde sich nur dann nicht bilden, wenn das mögliche Hydrosulfat durch eine ungewöhnliche Schwerlöslichkeit ausgezeichnet wäre. Da das nicht der Fall ist, so war man erwartungsgemäß durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zu den normalen Sulfaten gelangt, die in großer Zahl dargestellt worden sind. Nimmt die Schwefelsäurekonzentration dagegen zu, so wächst auch, wie vorhin erläutert wurde, die $HSO_4'$-Konzentration auf Kosten der $SO_4''$-Konzentration. Das Anion kann sich also nur zum Teil mit $SO_4''$-Ionen verbinden und wird zum andern Teil mit den reichlich vorhandenen $SO_4H'$-Ionen zu einem Sulfathydrosulfat zusammentreten. Die Annahme, daß Salze vom Typus $[CoA_6]\begin{matrix}SO_4H\\SO_4\end{matrix}$ in einer schwefelsauren Lösung von mittlerer Konzentration ihre günstigsten Bildungsbedingungen besitzen, erfährt durch die Darstellungsweise der oben er-

wähnten gemischtsauren Sulfate — von denen ich nur das eine wohldefinierte von der Formel $[Co(NH_3)_5\,Cl]_2\,SO_4\,(SO_4H)_2$ berücksichtigen will — eine Bestätigung. Sie waren in der Weise erhalten worden, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure und folgendem nicht zu großen Wasserzusatz gearbeitet hatte. War der Wasserzusatz nach der in konzentrierter Schwefelsäure erfolgten Salzbildung wesentlich größer, so hatte man keine Sulfathydrosulfate, sondern wieder normale Sulfate erhalten. Auch Umkristallisieren des sauren Sulfates aus Wasesr führte zum normalen Sulfate. Hieraus geht auch hervor, daß der Austausch eines einwertigen Säurerestes gegen eine $SO_4H$-Gruppe im Anion sich nicht, wie man glauben könnte, durch Anwendung eines sauren Alkalisulfates, z. B. $KHSO_4$ vollziehen läßt. Denn in einer wässrigen Lösung, in der eine solche Umsetzung vorgenommen werden müßte, würden folgende Dissoziationsprodukte auftreten: $K^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $HSO_4'$, $SO_4''$. Von diesen würden die $SO_4''$-Ionen mit dem Kation in Reaktion treten und das normale Sulfat ergeben.

Die Beobachtung der großen Unbeständigkeit saurer Sulfate in Gegenwart von Wasser kann aber noch auf andere Weise erklärt werden, nämlich durch eine bestehende große Neigung zweier benachbarter $SO_4H$-Gruppen, unter Abspaltung von $H_2SO_4$ in $SO_4 + H_2SO_4$ überzugehen. Es liegt hier eine ähnliche Erscheinung vor, wie die in der organischen Chemie häufig zu beobachtende Wasserabspaltung aus räumlich nahe stehenden OH-haltigen Gruppen. So können z. B. — mit wenigen Ausnahmen — mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht gleichzeitig bestehen, sondern in solchen Fällen findet eine Abspaltung von $H_2O$ statt.

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{OH}{\backslash}}{C}}-OH \text{ geht über in } CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OH}{\backslash}}{C}} + H_2O \text{ oder}$$

$$>C\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{OH}{\backslash}}{}} \longrightarrow >CO + H_2O.$$

Oder es sei an die Fähigkeit der Maleïnsäure erinnert, im Gegensatz zur Fumarsäure ein Anhydrid zu bilden, weil in der bei der Maleïnsäure vorliegenden cis-Form die Karboxyle räumlich sehr nahe stehen und eine Wasserabspaltung dadurch begünstigt ist.

$$\begin{matrix} HC-COOH \\ | \\ HC-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC-CO \\ | \\ HC-CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

Auch die $CO_2$-Abspaltung aus der Malonsäure läßt sich vielleicht hier vergleichsweise anführen, die beim Erhitzen in $CO_2$ + Essigsäure zerfällt.

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = CH_3 - COOH + CO_2$$

Die Rolle, welche bei der $CO_2$-Abspaltung aus zwei benachbarten Karboxylgruppen die Erwärmung spielt, übernimmt im oben angeführten Falle das Wasser. Bei steigendem Wasserzusatz verschiebt sich mit abnehmender Säurekonzentration das Gleichgewicht

$$\begin{matrix}-SO_4H\\-SO_4H\end{matrix} \rightleftarrows = > SO_4 + H_2SO_4$$

nach der rechten Seite hin. Eine Verbindung $[Co\,A_6]\begin{matrix}SO_4H\\SO_4H\\SO_4H\end{matrix}$ hat bei Wasserzusatz eine Zerfallstendenz nach:

$$[Co\,A_6]\begin{matrix}SO_4H\\SO_4H\\SO_4H\end{matrix} \longrightarrow [Co\,A_6]\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix} + H_2SO_4$$

Das Salz $[Co\,A_6]\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix}$ besitzt also, wie wir schon sahen, in einer schwefelsauren Lösung von mittlerer Konzentration seine größte Stabilität. Bei stärkerem Wasserzusatz, z. B. beim Arbeiten in verdünnter Schwefelsäure, ist auch dieses Salz nicht mehr beständig. Hier werden zwei weitere $SO_4H$-Gruppen zu $H_2SO_4$ und $SO_4$ zusammentreten und ein normales Sulfatsalz liefern:

$$\begin{matrix}[Co\,A_6]\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix}\\[Co\,A^6]\begin{matrix}SO_4H\\SO_4\end{matrix}\end{matrix} \longrightarrow [Co\,A_6]_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$$

Dies ist die Erklärung für die Tatsache, daß beim Arbeiten mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure und nachträglicher starker Verdünnung mit Wasser stets die normalen Salze erhalten wurden.

Aus dem oben Gesagten ist ersichtlich, daß die Stabilität von Polyhydrosulfatsalzen um so geringer ist, je dichter zusammen Hydrosulfatreste an einem Kation sitzen. Nun war Jul. Meyer und G. Dierska[1]) die Darstellung eines Salzes gelungen, bei dem 4 Hydroselenatgruppen um einen Kern angehäuft sind. Indessen dürfte die Erklärung für die Stabilität dieses mehrkernigen Peroxokobaltisalzes von der Formel

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **139** (1924), 369.

$[(NH_3)_5\,Co{-}O_2{-}Co\,(NH_3)_5]\;(Se\,O_4\,H)_4$ in einer Verteilung der Hydroselenatgruppen auf die beiden Kobaltatome zu suchen sein, die, wie auch die Verfasser annehmen, in der Weise vor sich geht, daß je zwei Hydroselenatreste in räumlicher Trennung an die beiden Seiten des Komplexes treten. Für das Salz ergibt sich dann die Formel: $(Se\,O_4\,H)_2\;[(NH_3)_5\,Co{-}O_2{-}Co\,(NH_3)_5]\;(Se\,O_4\,H)_2$, nach der es eine größere Stabilität besitzt, als wenn die vier Hydroselenatgruppen eng zusammen lägen. Mit dieser Theorie steht schließlich auch die schon erwähnte Tatsache im Einklang, daß die Hydrosulfatbildung am leichtesten bei Salzen vom Typus $[Co\,A_4\,X_2]\,XH$ erfolgen kann, da hier die Möglichkeit einer $H_2\,SO_4$-Abspaltung aus dem Molekül nicht vorliegt. In der Tetramminreihe sind infolgedessen auch zahlreiche Hydrosulfate bekannt.

Da sich nun gezeigt hatte, daß sich Salze mit mehreren $SO_4\,H$-Gruppen z B. bei Ba und bei mehrkernigen Peroxokobaltisalzen darstellen lassen, mußte es möglich sein, derartige Salze auch bei komplexen Kobaltverbindungen vom Typus $[Co\,A_6]\,X_3$ und $[Co\,A_5\,X]\,X_2$ zu gewinnen, bei denen sie noch nicht bekannt waren. Der Weg, um zu solchen zu gelangen, war an Hand der oben gegebenen Erläuterungen insofern vorgezeichnet, als der Nachweis erbracht worden war, daß die Bildung normaler oder saurer Salze von der Säurekonzentration abhängig ist. Der Gedanke lag also nicht fern, die Besetzung aller Stellen außerhalb des Komplexes durch Hydrosulfat- oder Hydroselenatreste mittels Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bzw. Selensäure z. B. auf die entsprechenden Chloride in der Kälte und Fällen mit absolutem Alhokol bei sorgfältigem Fernhalten von Wasser zu versuchen. Tatsächlich gelang es auf diesem Wege, Vertreter jenes bisher nicht bekannten Typus von Salzen darzustellen, deren Anionen mehrere Hydrosulfat- oder -Selenatreste enthalten. Es gelang ferner, die genetischen Beziehungen zwischen den normalen und sauren Salzen zu erweisen, indem sich die gemischtsauren Salze wechselseitig in normale und saure und diese rückwärtig in gemischtsaure verwandeln ließen, je nachdem man Schwefelsäure von geringerer oder stärkerer Konzentration zur Anwendung brachte. Die Untersuchungen wurden zunächst an Triäthylendiaminsalzen vorgenommen und ergaben folgendes: Ließ man konzentrierte

Schwefelsäure in der Kälte auf Trienkobaltichlorid einwirken, so bildete sich Trienkobaltitrihydrosulfat $[Co\,en_3]\,(SO_4H)_3$. Arbeitete man mit einer 20—30 prozentigen schwefelsauren Lösung bei Zimmertemperatur, so erhielt man Trienkobaltisulfathydrosulfat $[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix}$.

Durch Einwirkung von 2 n. Schwefelsäure schließlich gelangte man zu dem normalen schwefelsauren Produkte $[Co\,en_3]_2\,(SO_4)_3$, dessen analoge Hexamminverbindung $[Co(NH_3)_6]_2\,(SO_4)_3$, $5\,H_2O$ auf ähnlichem Wege von Jörgensen [1]) erhalten worden war. Der Zusammenhang der drei Salze Trienkobaltitrihydrosulfat, Trienkobaltisulfathydrosulfat und Trienkobaltisesquisulfat ihrer Entstehung nach ließ sich dadurch nachweisen, daß einerseits Trihydrosulfat durch Behandeln mit ca. 20 prozentiger Schwefelsäure sich in Sulfathydrosulfat, dieses sich durch Behandeln mit Wasser in das neutrale Salz verwandelte, andererseits umgekehrt das neutrale Salz durch Versetzen mit etwa 25 prozentiger Schwefelsäure in das Sulfathydrosulfat und dieses durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in Trihydrosulfat übergeführt werden konnte. Schematisch läßt sich der geschilderte Vorgang folgendermaßen darstellen:

$$[Co\,en_3](SO_4H)_3 \underset{\text{mit konz. } H_2SO_4}{\overset{\text{mit } 20\%\text{iger } H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} [Co\,en_3]\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix}$$

$$[Co\,en_3]\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix} \underset{\text{mit } 25\%\text{iger } H_2SO_4}{\overset{\text{mit } H_2O}{\rightleftharpoons}} [Co\,en_3]_2(SO_4)_3$$

Die große Familienähnlichkeit des Schwefels mit Selen, auf die u. a. von Moldenhauer [2]) in seiner Dr.-Dissertation hingewiesen worden war, und die in der Bildung zahlreicher, den komplexen Sulfaten analoger Selenate ihren Ausdruck findet, regte dazu an, die gleichen Versuche mit Selensäure von verschiedener Konzentration an Trienkobaltichlorid zu machen. Versuche von Moldenhauer [3]), auf anderem Wege das Selenat der Trienkobaltireihe darzustellen, waren mißlungen. Er hatte gehofft, aus Trienkobaltisalzlösung durch Eindampfen in Gegenwart von Selensäure oder von Alkali-

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **17** (1898), 457.

[2]) Jul. Meyer u. H. Moldenhauer, Ztschr. f. anorg. und allg. Chem. **116** (1921), 193.

[3]) Moldenhauer, Diss., Breslau 1921, S. 27.

selenat oder durch Ausfällen das gewünschte Selenat zu erhalten; es bildeten sich jedoch hierbei stets Schmieren, sodaß keine festen reinen Stoffe erhalten werden konnten. Den Grund dafür glaubte er in den oxydierenden Eigenschaften der Selensäure suchen zu müssen. Der Weg, der bei der Darstellung der analogen Sulfate zum Erfolge geführt hatte, erwies sich auch hier als der richtige. Trienkobaltitrihydroselenat $[Co\,en_3]\,(Se\,O_4\,H)_3$ wurde durch inniges Verreiben von konzentrierter Selensäure mit Trienkobaltichlorid während mehrerer Stunden in einer Eiskochsalzmischung erhalten. Aus diesem wurde durch Einwirken von verdünnter Selensäure Trienkobaltiselenathydroselenat $[Co\,en_3]\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix}$ gewonnen und umgekehrt aus diesem Salze durch Zugabe von konzentrierter Selensäure wieder rückwärts das Trihydroselenat hergestellt. Trienkobaltiselenathydroselenat ließ sich duch Lösen in Wasser und darauf folgendes Fällen mit Alkohol in das Sesquiselenat $[Co\,en_3]_2\,(SeO_4)_3$ überführen, dieses seinerseits sich wieder durch Behandeln mit 25 prozentiger Selensäure in das vorige Produkt zurückverwandeln.

$$[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3 \underset{\text{mit konz. } H_2SeO_4}{\overset{\text{mit 20\%iger } H_2SeO_4}{\rightleftharpoons}} [Co\,en_3]\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix}$$

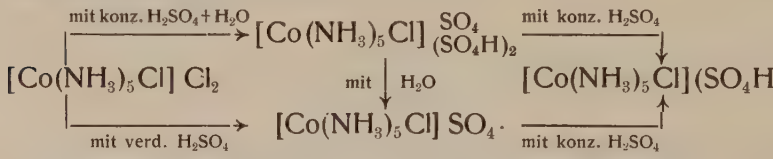
$$[Co\,en_3]\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix} \underset{\text{mit 25\%iger } H_2SeO_4}{\overset{\text{mit } H_2O}{\rightleftharpoons}} [Co\,en_3]_2(SeO_4)_3$$

Es bestätigte sich hier erneut in äußerst anschaulicher Weise die enge Verwandtschaft, die zwischen Schwefel und Selen besteht, und die es ermöglichte, drei unbekannte komplexe Selenate nach Vorschriften herzustellen, welche denen der Bereitung dreier Sulfate völlig analog waren.

Der gleiche Versuch, alle Stellen außerhalb des Komplexes mit Hydrosulfatresten zu besetzen, wurde sodann bei einem Salz vom Typus $[CoA_5X]\,X_2$ vorgenommen. Auch hier war der Erfolg der gleiche. Es gelang, Chloropentamminchlorid durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung und Fällung mit absolutem Alkohol in Chloropentammindihydrosulfat $[Co\,(NH_3)_5\,Cl]\,(SO_4\,H)_2$ überzuführen. Das gleiche Salz wurde außerdem noch auf einem anderen Wege gefunden, bei dem das von H. Biltz und Alefeld[1]) dar-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **39** (1906), 3371.

gestellte Chloropentamminkobaltisulfatdihydrosulfat $[Co(NH_3)_5Cl]\ {}^{(SO_4H)_2}_{SO_4}$ als Ausgangsmaterial diente. Dieses ging bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise in ein Salz von blaßrosa Farbe über, das sich dem Aussehen und der Zusammensetzung nach als völlig identisch erwies mit dem Chloropentammindihydrosulfat, zu dessen Darstellung Chloropentamminchlorid als Ausgangsmaterial gedient hatte. Nun war es andererseits Jörgensen [1]) früher gelungen, Chloropentamminchlorid durch Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Zugabe von Wasser von 70° in das normale Chloropentamminsulfat $[Co(NH_3)_5Cl]\ SO_4$ überzuführen. Das gleiche Chloropentamminsulfat war außerdem von H. Biltz und Alefeld durch Umkristallisieren des gemischtsauren Sulfates aus Wasser erhalten worden. So ließ sich also auch für diese Gruppe von Salzen der Beweis für die Überführbarkeit der normalen Sulfate in Sulfathydrosulfate und dieser in Dihydrosulfate durch stufenweise Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure erbringen, ein Vorgang, für den sich folgendes Schema konstruieren läßt:




An dieser Stelle seien noch einige andere Dihydrosulfate und -Selenate vom Typus $[CoA_5X]\ (XH)_2$ erwähnt, die im Verlaufe der Untersuchung in anderem Zusammenhange gefunden wurden, aber aus Gründen der Systematik hier mit eingereiht werden mögen.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure einerseits auf Chloronitrotetramminchlorid $[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]\ Cl$, $H_2O$ und andererseits auf Nitroaquotetramminsulfat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]\ SO_4$ erhielt man beim Fällen mit absolutem Alkohol unter sorgfältigstem Fernhalten von Wasser Nitroaquotetrammindihydrosulfat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]\ (SO_4H)_2$. Wurde die Fällung dagegen nicht mit Alkohol vorgenommen, sondern suchte man das Salz aus der

[1]) J. prakt. Chem. [2] **18** (1878), 215.

konzentrierten schwefelsauren Lösung durch Zugabe von Wasser zu gewinnen, so erhielt man außer einem in Wasser leicht löslichen Nebenprodukt das gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche normale Sulfat von der Formel:

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4.$$

Ließ man konzentrierte Selensäure auf Chloronitrotetramminchlorid einwirken, so erhielt man das dem eben erwähnten Dihydrosulfat entsprechende Dihydroselenat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SeO_4H)_2$, ein Salz von rotgelber Farbe. Auch dieses Salz war nur bei Abwesenheit von Wasser beständig. Man konnte aus ihm durch Umkristallisieren in heißem Wasser das gelbe, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche neutrale Selenat der Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SeO_4$ erhalten. So bildete die Darstellung auch dieser Salze eine hübsche Bestätigung der im ersten Teil der Arbeit entwickelten Hydrosulfattheorie.

Von ganz besonderem Interesse war eine Umsetzung, die mit im Kern stehenden Säureresten vorgenommen wurde, und die es ermöglichte, die Hydrosulfattheorie auch auf intrakomplexe Besetzung mit Hydrosulfat- und Hydroselenatresten auszudehnen. Derartige Salze, die eine oder mehrere Hydrosulfat- oder -Selenatgruppen im Kern enthalten, sind in der Kobaltkomplexchemie bisher nicht bekannt. Die Auffindung eines solchen Salzes war daher sowohl vom prinzipiellen Standpunkte höchst erfreulich insofern, als die Komplexchemie dadurch um eine neue Gattung von Salzen bereichert werden konte, als auch bildete sie, wie wir sehen werden, eine besonders wertvolle Bestätigung für die Richtigkeit der Hydrosulfattheorie. Um das letztere zu beweisen, wird es nötig sein, die genaue Darstellungsweise des Salzes hier zu beschreiben: Chloronitrotetramminchlorid $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$, wurde mit konzentrierter Selensäure im Überschuß übergossen und schwach erwärmt. Dabei entwich nacheinander Cl und unter heftigem Ausschäumen $NO_2$, und die Masse nahm eine violette Farbe an. Nach dem Abkühlen wurde aus der Lösung durch absoluten Alkohol ein violettes Salz gefällt. Leider gelang es nicht, dieses Salz kristallin zu erhalten. Es zerfloß an der Luft äußerst leicht, wohl infolge anhaftender Selensäure, die sich durch Waschen mit absolutem Akohol schwer entfernen ließ, da sie von dem in amorphem Zustande befindlichen Salze

adsorbiert war. Das Salz wurde daher in wenig Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Auf diese Weise erhielt man ein reines Produkt von der Formel

$$[Co\,(NH_3)_4\,SeO_4H)_2]\,SeO_4,\;4\,H_2O.$$

Die Bildung des Salzes läßt sich nun nach der eingangs entwickelten Hydroselenattheorie folgendermaßen erklären. Da mit konzentrierter Selensäure unter Abwesenheit von Wasser gearbeitet wurde, trat an Stelle des entweichenden Cl und $NO_2$ je ein Hydroselenatrest in den Kern. Desgleichen ist anzunehmen, daß bei dem zuerst erhaltenen Salze, das wegen seiner großen Zerfließlichkeit leider nicht analysiert werden konnte, auch außen ein Hydroselenatrest gestanden hat, sodaß in diesem Salze mit großer Wahrscheinlichkeit ein Stoff von folgender Konstitution vorgelegen haben dürfte: $[Co\,(NH_3)_4\,(SeO_4H)_2]\,SeO_4H$. Beim Aufschlämmen in Wasser blieb nun der Komplex unverändert, dagegen verwandelte sich der außerhalb des Komplexes stehende saure Selenatrest in einen neutralen, und es wurden überdies vier Moleküle Kristallwasser aufgenommen.

$$\begin{matrix}[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]\,SeO_4H\\ [Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]\,SeO_4H\end{matrix} \longrightarrow [Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]_2SeO_4 + H_2SeO_4$$

Leider konnte auch durch eine erneute Darstellung des Salzes die Existenz des primär angenommenen Zwischenproduktes nicht sichergestellt werden, da es auf keine Weise gelang, ein kristallines, analysierfähiges Produkt dieser Konstitution zu erhalten.

An dieser Stelle sei auf die große Schwierigkeit hingewiesen, die die Darstellung gut kristallisierter saurer Sulfate und Selenate bereitet. Es erweist sich oft als unmöglich, die den Salzen nach ihrer Bildung hartnäckig anhaftende Schwefelsäure oder Selensäure durch Auswaschen mit Alkohol rasch genug zu entfernen. Solche Salze zerfließen dann während des Absaugens auf dem Filter, und einmal schmierig gewordene Salze wieder kristallin zu bekommen, ist eine ebenso unerfreuliche wie langwierige Arbeit, die, wenn sie überhaupt gelingt, mit großen Substanzverlusten verbunden ist.

Durch die prinzipielle Aufklärung der Gewinnung saurer und gemischtsaurer Sulfate und Selenate schien sich die Möglichkeit zu bieten, eine Frage zu klären, die den Gegenstand eines

Meinungsstreites zwischen Alfred Werner und S. M. Jörgensen gebildet hatte. Im Verlaufe dieser Arbeiten ergab sich im Rahmen des neuen Themas die Möglichkeit, die im ersten Teil der Arbeit behandelte Hydrosulfat- und Hydroselenattheorie zu erhärten und zu erweitern. Die Ergebnisse dieser Art sind in die Systematik des oben behandelten Teils eingereiht worden. Außerdem ließen sich im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen einige interessante Salze auffinden, die ein hübsches Beispiel der wechselseitigen Ersetzbarkeit von Schwefel- und Selensäure bilden, und die in dieser Arbeit zum Schluß angefügt sind.

In der Chloronitrotetramminreihe war von Jörgensen [1]) im Jahre 1894 das Chlorid $[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]Cl$ dargestellt worden. Andere Salze der Chloronitroreihe darzustellen war weder ihm noch anderen gelungen, weil sich Chloronitrotetramminchlorid beim Auflösen in Wasser sofort hydratisiert, sodaß auf Zusatz von Metallsalzen zu solchen Lösungen nur Aquosalze ausgefällt werden. So gab er an, aus Chloronitrochlorid in wässriger Lösung Nitroaquochlorid erhalten zu haben.

$$[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]Cl + H_2O = [Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]Cl_2$$

Im Jahre 1907 erfolgte von A. Werner [2]) eine Veröffentlichung, in der er das Hydratationsbestreben des Chloronitrochlorids bestätigte. Er bestritt jedoch, daß dem Jörgensenschen Salze die Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]Cl_2$ zukomme und diskutierte statt dessen die Formel eines Esohydrates des Chloronitrotetramminchlorids $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]Cl, H_2O$. Er gab an, aus diesem Salze durch Einhalten besonderer Bedingungen das entsprechende Bromid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]Br$, Jodid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]J$ und Rhodanat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]SCN$ erhalten zu haben. Hingegen gelang auch ihm nicht die Darstellung eines entsprechenden reinen Nitrats oder des Sulfats. Traf die Wernersche Behauptung zu, daß es sich bei dem fraglichen Salze um ein Chloronitroesohydrat handele, so mußte es möglich sein, dieses in ein Chloronitrosulfat zu verwandeln, wenn man nicht wie bisher mit verdünnter Schwefelsäure heranging, sondern konzentrierte Schwefelsäure verwandte. Denn diese würde, wie man

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **7** (1894), 291.
[2]) B. **40** (1907), 4128.

sich leicht sagen konnte, das Hydratationsbestreben des Chloronitrochlorids infolge ihrer starken Hygroskopie verhindern. Wenn die Schwefelsäure nicht in den Kern ging, war zu erwarten, daß unter Einhaltung der Bedingungen, die bei Darstellung des Bromids und Jodids zum Erfolge geführt hatten, d. h. bei Anwendung tiefer Temperaturen, sich ein Sulfat der Chloronitrotetramminreihe bilden würde. Und zwar hätte man auf Grund der oben erläuterten Hydrosulfattheorie ein Hydrosulfat erhalten müssen, dem vielleicht die Formel eines Chloronitrotetramminhydrosulfats $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]SO_4H$ zugekommen wäre. Der Versuch wurde angestellt und ergab folgendes: Bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu Chloronitrochlorid in der Kälte entwich HCl, und man erhielt eine Lösung von blutroter Farbe, die auch Jörgensen erwähnt, ohne daß von ihm jedoch die Verhältnisse näher untersucht worden wären. Wurde zu dieser Lösung unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzkältemischung sehr vorsichtig ganz wasserfreier Alkohol zugegeben, so gelang es, ein Salz von der Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SO_4H)_2$ zu isolieren. Dieselbe blutrote Lösung erhielt man bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu Nitroaquotetramminkobaltisulfat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4$. Aus dieser Lösung ließ sich gleichfalls unter Einhalten der oben beschriebenen Bedingungen Nitroaquotetramminkobaltidihydrosulfat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SO_4H)_2$ gewinnnen. Es war also nicht gelungen, ein schwefelsaures Salz der Chloronitroreihe zu erhalten, das sich unter den eingeschlagenen Bedingungen mit großer Wahrscheinlichkeit hätte bilden müssen, wenn als Ausgangsmaterial Chloronitrochlorid und nicht das Jörgensensche Nitroaquochlorid vorgelegen hätte. Denn es ist nicht einzusehen, warum von den beiden im Kern befindlichen Säureresten $NO_2$ und Cl des Chloronitrochlorids $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]Cl$, $H_2O$ gerade das Cl und nur das Cl herausgeholt und die freiwerdende Stelle durch ein Molekül $H_2O$ besetzt werden sollte. Die konzentrierte Schwefelsäure hätte das außerhalb des Komplexes befindliche $H_2O$ sicherlich aufgenommen und verhindert, daß dieses in den Kern wanderte. Bildete dagegen Nitroaquochlorid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]Cl_2$ das Ausgangsmaterial, so ließe sich das Zustandekommen des Dihydrosulfates viel zwangloser erklären. In diesem Falle nämlich

wäre der Komplex nicht angegriffen und nur das in ionogener Bindung befindliche $Cl_2$ durch den $(SO_4H)_2$-Säurerest ersetzt worden, was durchaus den Erfahrungen entspricht, die bei der Darstellung anderer Hydrosulfate gemacht wurden.

Daß in dem fraglichen Salze ein Nitroaquotetramminkomplex $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]$ vorliegt, ließ sich noch durch eine andere Umsetzung in hohem Maße wahrscheinlich machen, die gleichfalls bei Abwesenheit von Wasser vorgenommen wurde. Das Salz, dessen Konstitution aufgeklärt werden sollte, wurde mit halbkonzentrierter Schwefelsäure erwärmt; dabei entwich $NO_2$ und man erhielt eine Lösung, aus der bei Zugabe von wasserfreiem Alkohol ein Stoff von der Formel $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]SO_4 \cdot 2C_2H_5OH$ ausfiel. Es ist besonders bemerkenswert, daß in diesem Falle ein Alkoholat erhalten wurde, da dieses Salz, wie nachgewiesen werden konnte, die ausgesprochene Tendenz besitzt, mit vier Molekülen Kristallwasser zu kristallisieren. Die völlige Abwesenheit von Wasser, bei der gearbeitet wurde, verhinderte jedoch die Bildung des Tetrahydrats. Wenn sich nun im Kern des Salzes dennoch ein Molekül $H_2O$ befindet, so ist wohl als sicher anzunehmen, daß dieses von vornherein einen Bestandteil des Komplexes bildete. Man könnte direkt als Beweis für die große Haftfestigkeit des $H_2O$ im Nitroaquokomplex ansehen, daß es unter den eingeschlagenen Bedingungen seinen Platz darin behauptete. Für die J ö r g e n s e n sche Auffassung scheint schließlich auch das analoge Verhalten des Chlorids und des Sulfats bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu sprechen, die beide sofort gleichgefärbte Lösungen ergaben.

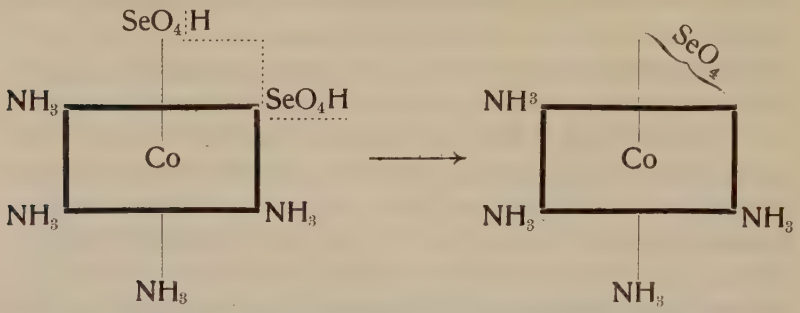
Somit machen also eine Anzahl recht beweiskräftiger Argumente die Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]Cl_2$ für das strittige Salz in hohem Grade wahrscheinlich.

Es erscheint nicht unangebracht, hier eine kurze Betrachtung über die mögliche Stellung des $NO_2$ und des Cl bzw. $H_2O$ im Chloronitrochlorid und Nitroaquochlorid anzuschließen. Und zwar scheint sich aus den Versuchen ergeben zu haben, daß sich bei diesen Salzen die Säurereste oder das $H_2O$-Molekül im Komplex in trans-Stellung befinden. Greifen wir noch einmal auf das oben beschriebene Salz

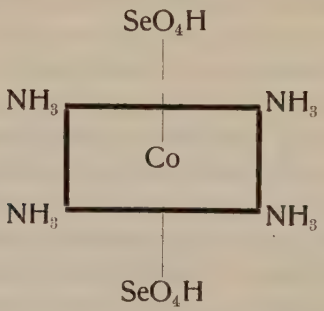
$$[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]SeO_4, 4H_2O$$

zurück, bei dem die Besetzung der beiden Säurereststellen

im Kern in der Weise geschah, daß beim Entweichen von Cl und $NO_2$ an jede der freiwerdenden Stellen eine ($SeO_4H$)-Gruppe trat. Lägen nun die von den beiden $SeO_4H$-Gruppen besetzten Stellen vizinal, so wäre, wie an dem Beispiel der Malonsäure erläutert wurde, wieder die Wahrscheinlichkeit eine große, daß eine $H_2SeO_4$-Abspaltung aus den beiden benachbarten Molekülen stattfindet. Man würde denn zu einem Salze von folgender sterischer Formel gelangen:

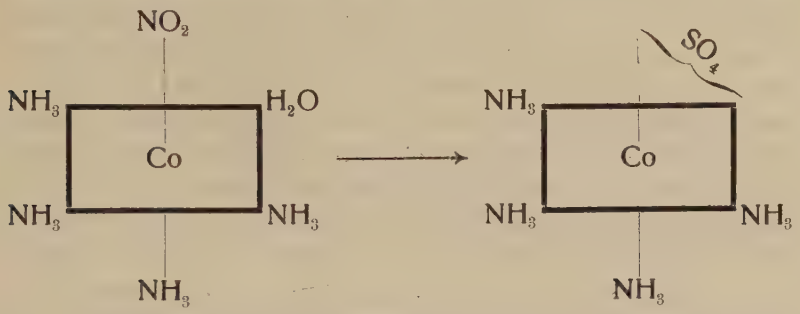



Hingegen wäre die Stabilität des Dihydroselenatotetramminkobaltiselenates bei Annahme von trans-Stellung für die beiden Hydroselenatgruppen eine ungleich größere.

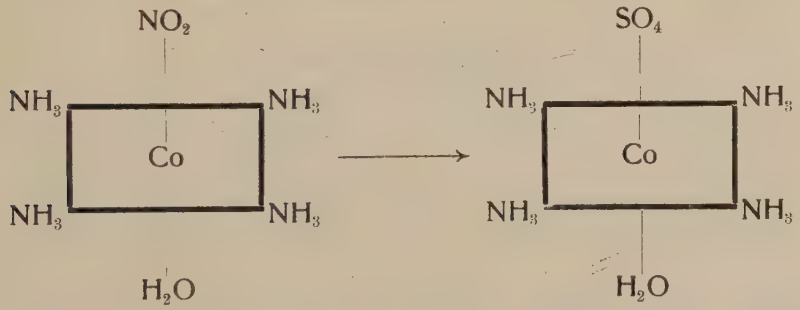



Im Nitroaquochlorid andererseits steht an Stelle des locker sitzenden Cl im Kern $H_2O$, das im Gegensatz zu jenem ein hohes Maß von Haftfestigkeit besitzt. Die Stabilität, die das $H_2O$-Molekül der halbkonzentrierten Schwefelsäure gegenüber bei der Darstellung des Sulfatoaquosulfates bewies, wird aber nur durch die Annahme verständlich, daß der in den Kern eintretende $SO_4$-Rest eine vom $H_2O$-Molekül räumlich entfernte Stellung einnimmt, da sonst eine brückenförmige Besetzung der beiden benachbarten Stellen im Komplex durch

die Schwefelsäure auf Grund ihrer wasseranziehenden Wirkung stattfinden könnte.




Es muß also auch für dieses Salz die Cis-Form als die viel unwahrscheinlichere abgelehnt und statt dieser die stabile trans-Form diskutiert werden.




Da die Darstellung des Sulfatoaquosulfates, von dem oben die Rede war, sich auf bequeme Weise hatte bewerkstelligen lassen, so war anzunehmen, daß man auf analogem Wege das Selenatoaquoselenat $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2(SeO_4)$ erhalten würde. Tatsächlich gelang auch unschwer die Darstellung dieser Verbindung. Beide Salze ließen sich ferner in die entsprechenden Chloride $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$ und $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$ überführen, die ihrerseits durch doppelte Umsetzung mit Silberselenat bzw. Silbersulfat in Sulfatoaquotetramminselenat $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2(SeO_4), 4H_2O$ bzw. Selenatoaquotetramminsulfat $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ verwandelt werden konnten. Die beiden so konstituierten Salze stellten einen interessanten Fall von Ionisationsisomerie dar, der sich an einen analogen von Jul. Meyer u. H. Moldenhauer[1]) bei einem Pentamminsalze be-

[1]) Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **118** (1921), 24.

obachteten anschließt. Das Sulfatoselenat und das Selenatosulfat ähnelten sich weitgehend, wie denn überhaupt von Jul. Meyer[1]) nachgewiesen wurde, daß der innerkomplexe Ersatz der Sulfatogruppe durch die Selenatogruppe keine merklichen Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften zur Folge hat, und daß auch die chemischen Unterschiede bei oberflächlicher Betrachtung sehr gering sind. Die Isomerie der beiden Salze war auch insofern eine eindeutige, als jedes von ihnen 4 Moleküle Kristallwasser enthielt.

# Experimenteller Teil.

### Darstellung und Eigenschaften der im vorigen Teil besprochenen Salze.

Die Analyse der gefundenen Salze fand in der Weise statt, daß eine quantitative Kobalt- und Schwefel- oder Selenbestimmung vorgenommen wurde. In den sauren Salzen wurde außerdem die Zahl der sauren Wasserstoffatome auf titrimetrischem Wege mittels $n/_{20}$ KOH festgestellt. Kobalt wurde in der üblichen Weise durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Kobaltsulfat bestimmt. Lag eine äthylendiaminhaltige Verbindung zur Analyse vor, so mußte die organische Substanz in dem mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angefeuchteten Salze zunächst durch vorsichtiges Verglühen über der freien Flamme des Bunsenbrenners beseitigt werden. Dann wurde die Masse erneut mit zwei Tropfen Schwefelsäure übergossen und abgeraucht und diese Operation noch ein zweites Mal wiederholt, um Kobaltoxyd, das sich durch das erste Verglühen gebildet haben konnte, sicher in Kobaltsulfat überzuführen. Schwefel wurde als Bariumsulfat und Selen in dem verbesserten Jannekschen Apparate als elementares Selen bestimmt. Dies geschah in folgender Weise: Die in dem Apparate eingewogene Substanzmenge wurde zunächst mit konzentrierter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt.

[1]) Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924), 338.

Dadurch zerstörte man den Selenatorest, und es erfolgte unter Entwicklung von Cl-Dämpfen Reduktion zu seleniger Säure. Nach dem Erkalten gab man Hydrazinhydrat zu der Lösung, wodurch $SeO_2$ zu rotem Selen reduziert wurde. Man verwandelte dann das rote Selen durch Erhitzen in schwarzes Selen und brachte es in dieser Form im Goochtiegel zur Wägung. Die Selenbestimmung geht auf diese Weise rascher als die des Schwefels in Form von Bariumsulfat und besitzt zugleich einen hohen Grad von Genauigkeit. Gute Erfahrungen wurden mit einer neuen Art von Goochtiegeln gemacht, die die Berliner Porzellanmanufaktur herstellt. Sie enthalten statt des Asbestpolsters einen porösen Tonboden, dessen Durchlässigkeit für wässrige Lösungen ausreichend ist, und dessen Porengröße so gewählt werden kann, daß Bariumsulfat oder Selen quantitativ zurückgehalten werden. Diese Tiegel erlangen in kürzerer Zeit Gewichtskonstanz und besitzen ein geringeres Maß von Hygroskopie, als solche mit Asbestpolster, auch können sie ohne Reinigung hintereinander bis zu zehn Bestimmungen benützt werden.

Bei den auf zweifache Weise dargestellten Salzen der Hexammingruppe genügte, nachdem zunächst eine genaue Analyse des neu gewonnenen Produktes vorgenommen worden war, zur Identifizierung des auf dem zweiten Wege erhaltenen Salzes die titrimetrische Bestimmung der sauren $H^+$-Ionen, auf die sich infolge dessen die Analyse beschränkte.

Die Hydrosulfate und Hydroselenate weisen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den normalen Salzen auf. Ein gradueller Unterschied ist die meist zu beobachtende leichtere Löslichkeit in Wasser, durch dessen Einwirkung sie in die letzteren übergeführt werden. Die Beschreibung der bei den normalen Sulfaten und Selenaten beobachteten Eigenschaften umfaßt somit auch die der entsprechenden Hydrosalze, sodaß bei diesen eine besondere Erwähnung ihres Verhaltens unterbleiben konnte.

Sämtliche Salze wurden vor dem Analysieren nochmals in wasserfreiem Alkohol aufgeschwämmt und mit Äther gewaschen.

A. Hydrosulfate und Hydroselenate vom Typus $[CoA_6](XH)_3$ und vom Typus $[CoA_5X](XH)_2$.

1a) **Triaethylendiaminkobaltitrihydrosulfat**

$[Co\,en_3](SO_4H)_3$

aus Trienkobaltichlorid.

7 g Trienkobaltichlorid wurden in der Kälte unter Umrühren in 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und, um die Salzsäure völlig zu entfernen, 24 Stunden im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure neben Kaliumhydroxyd stehen gelassen. Daraufhin wurde die Lösung in eisgekühlten wasserfreien Alkohol eingegossen. Um zu verhindern, daß eine nennenswerte Erwärmung eintrat, erfolgte die Zugabe des Alkohols in kleinen Anteilen, außerdem wurde in einer Eis-Kochsalzkältemischung gearbeitet. Es fielen sofort hellgelbe, sehr feine Kristalle aus, die abgesaugt und mit wasserfreiem Alkohol gewaschen wurden. Das so gewonnene Salz wurde nochmals in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und erneut wie oben gefällt. Die Ausbeute war quantitativ, was sich dadurch erkennen ließ, daß das Fällungsmittel bei der Filtration ungefärbt ablief. Sie betrug 10,5 g. Die Umsetzung vollzog sich nach der Gleichung:

$$[Co\,en_3]\,Cl_3 + 3\,H_2SO_4 = [Co\,en_3](SO_4H)_3 + 3\,HCl$$

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1423 g Substanz ergaben 0,0413 g $CoSO_4$ | = 11,0 % Co |
| 0,1268 g Substanz ergaben 0,0370 g $CoSO_4$ | = 11,1 % Co |
| Theorie für $[Co\,en_3](SO_4H)_3$ | = 11,1 % Co |
| 0,1042 g Substanz gaben 0,1369 g $BaSO_4$ | = 18,0 % S |
| 0,3051 g Substanz gaben 0,4055 g $BaSO_4$ | = 18,2 % S |
| Theorie für $[Co\,en_3](SO_4H)_3$ | = 18,1 % S |
| 0,0795 g Substanz gaben 9,55 ccm $n/_{20}$ KOH | = 0,6 % H |
| 0,1615 g Substanz gaben 20,3 ccm $n/_{20}$ KOH | = 0,6 % H |
| Theorie für $[Co\,en_3](SO_4H)_3$ | = 0,6 % H |

1 b) **Triaethylendiaminkobaltitrihydrosulfat**

$[Co\,en_3](SO_4H)_3$

aus Trienkobaltisulfathydrosulfat.

$4^1/_2$ g Triaethylendiaminkobaltisulfathydrosulfat, das ich nach einem weiter unten unter A 2 a beschriebenen Verfahren

dargestellt hatte, wurden in 40 ccm eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und darauf in eisgekühlten wasserfreien Alkohol hineingegeben. Das hellgelbe feine Kristallpulver, das sofort ausfiel, wurde abfiltriert und mehrfach mit wasserfreiem Alkohol säurefrei gewaschen. Das Salz hatte das gleiche Aussehen, wie das aus Trienkobaltichlorid erhaltene. Es genügte daher, davon eine titrimetrische Bestimmung der Hydrosulfatgruppen zu machen, die die Identität beider Stoffe mit hinreichender Sicherheit erwies. Die Ausbeute betrug nahezu $5^1/_2$ g.

Analyse:

0,1255 g Substanz verbrauchte 14,3 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,58 % H
0,1836 g Substanz verbrauchte 21,6 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,60 % H
Theorie für $[Co\,en_3]\,(SO_4H)_3$ = 0,57 % H

2 a) **Triaethylendiaminkobaltisulfathydrosulfat-Hemihydrat**

$$[Co\,en_3]\,\overset{SO_4}{SO_4H},\ {}^1/_2\,H_2O$$

aus Trientrihydrosulfat.

5 g des soeben dargestellten Trientrihydrosulfats wurden in der Kälte unter Umrühren in etwa 40 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure gelöst und gleichfalls unter Eiskühlung mit 96 prozentigem Alkohol gefällt. Es bildete sich zunächst ein Öl, das beim Reiben langsam kristallinisch wurde. Die Kristalle waren von hellgelber Farbe. Die Ausbeute betrug nicht ganz 4 g.

Analyse:

0,1488 g Substanz gaben 0,0516 g $CoSO_4$ = 13,2 % Co
0,1679 g Substanz gaben 0,0586 g $CoSO_4$ = 13,3 % Co
Theorie für $[Co\,en_3]\,\overset{SO_4}{SO_4H},\ {}^1/_2\,H_2O$ = 13,4 % Co
0,2051 g Substanz gaben 0,2158 g $BaSO_4$ = 14,5 % S
0,1722 g Substanz gaben 0,1813 g $BaSO_4$ = 14,5 % S
Theorie für $[Co\,en_3]\,\overset{SO_4}{SO_4H},\ {}^1/_2\,H_2O$ = 14,5 % S
0,1612 g Substanz verbr. 7,60 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,24 % H
Theorie für $[Co\,en_3]\,\overset{SO_4}{SO_4H},\ {}^1/_2\,H_2O$ = 0,23 % H

Das Salz unterschied sich weder in seinem Aussehen, noch in seinen Eigenschaften wesentlich von dem unter 1 a beschriebenen.

2 b) **Triaethylendiaminkobaltisulfathydrosulfat-Hemihydrat**

$$[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix},\ ^1/_2\,H_2O$$

aus normalem Trienkobaltisulfat.

3 g normales Trienkobaltisulfat, dessen Darstellung unter A3 beschrieben ist, wurden unter Umrühren in 35 ccm eisgekühlter 25 prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit Alkohol in der Kälte gefällt. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute: 3 g.

Analyse:

0,1851 g Substanz verbrauchten 8,7 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,24 % H
Theorie für $[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix},\ ^1/_2\,H_2O$ = 0,23 % H

3. **Normales Triaethylendiaminkobaltisulfat**

$$[Co\,en_3]_2\,(SO_4)_3,\ 4\,H_2O$$

3 g Trienkobaltisulfathydrosulfat (vgl. A 2 a) wurden in 30 ccm Wasser gelöst. Bei Zugabe von Alkohol fiel ein feines Kristallpulver aus, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute: ca. $2^1/_2$ g.

Analyse:

0,0777 g Substanz gaben 0,0281 g $CoSO_4$ = 13,8 % Co
0,1197 g Substanz gaben 0,0438 g $CoSO_4$ = 13,9 % Co
Theorie für $[Co\,en_3]_2\,(SO_4)_3,\ 4\,H_2O$ = 14,1 % Co
0,1334 g Substanz gaben 0,1115 g $BaSO_4$ = 11,5 % S
0,1478 g Substanz gaben 0,1253 g $BaSO_4$ = 11,6 % S
Theorie für $[Co\,en_3]_2\,(SO_4)_3,\ 4\,H_2O$ = 11,5 % S

Das Salz war sehr leicht löslich in Wasser. Gegen verdünnte Säuren war es in hohem Grade beständig. Schwefelsäure schied das Salz nicht aus seiner Lösung aus. Salzsäure und Salpetersäure fällten Mischungen des Sulfats mit dem Chlorid und Nitrat der Reihe. Die wässrige Lösung wurde durch Kochen zersetzt, beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure trat schneller Zersetzung ein. Das gelbe Salz zerfiel beim Erhitzen über 150° unter Schwarzfärbung.

4 a) **Triaethylendiaminkobaltitrihydroselenat**

$$[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3$$

aus Trienkobaltichlorid.

2 g Trienkobaltichlorid wurden in die etwa vierfache Menge eisgekühlter konzentrierter Selensäure eingegeben und während mehrerer Stunden in der Kälte innig verrieben. Die stark oxydierende Eigenschaft der Selensäure bewirkte, daß das Chlor des Trienkobaltichlorids nicht, wie bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure als HCl, sondern als elementares Cl entwich. Die konzentrierte Selensäure wurde dabei solange zu seleniger Säure reduziert, wie noch Cl′-Ionen zur Verfügung standen. Sie mußte daher im Überschuß zugegeben werden. Die Selensäure verflüssigte sich in dem Maße, wie sich das Trienkobaltichlorid in ihr löste, was mehrere Stunden dauerte. Sodann wurde die Mischung zum Zurückhalten ungelöster Salzteile durch einen Goochtiegel durchgesaugt und 24 Stunden im Vakuumexsikkator stehengelassen. Die Fällung erfolgte, indem die Lösung nach und nach in eisgekühlten wasserfreien Alkohol eingegeben wurde. Man erhielt so in guter Ausbeute ein gelbes Salz, das nach sorgfältigem Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol sich analytisch als das erwartete Trienkobaltitrihydroselenat erwies. 2 g Ausgangsstoff ergaben 2,5 g Ausbeute.

Analyse:

0,1718 g Substanz gaben 0,0376 g $CoSO_4$ = 8,3 % Co
0,0791 g Substanz gaben 0,0179 g $CoSO_4$ = 8,6 % Co
Theorie für $[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3$ = 8,8 % Co
0,1044 g Substanz gaben 0,0366 g Se = 35,1 % Se
Theorie für $[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3$ = 35,4 % Se
0,0932 g Substanz verbr. 8,7 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,47 % H
0,1281 g Substanz verbr. 12,2 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,48 % H
Theorie für $[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3$ = 0,45 % H

4 b) **Triaethylendiaminkobaltitrihydroselenat**
$[Co\,en_3]\,(SeO_4H)_3$
aus Trienkobaltiselenathydroselenat.

2 g Trienkobaltiselenathydroselenat (vgl. A5) wurden unter Eiskühlung mit 10 ccm konzentrierter Selensäure versetzt und längere Zeit durch Verreiben tüchtig durchgemischt, bis das Salz in der sich verflüssigenden Selensäure gelöst war. Dann wurde das Gemisch vorsichtig in eisgekühlten wasserfreien Alkohol hineingegeben, der Niederschlag abfiltriert und mit wasserfreiem Alkohol gewaschen.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1031 g Substanz gaben 0,0228 g $CoSO_4$ | = 8,4 | % Co |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,SeO_4H)_3$ | = 8,8 | % Co |
| 0,2227 g Substanz gaben 0,0786 g Se | = 35,3 | % Se |
| 0,2302 g Substanz gaben 0,0814 g Se | = 35,4 | % Se |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,SeO_4H)_3$ | = 35,4 | % Se |
| 0,1175 g Substanz verbr. 10,9 ccm $n/_{20}$ KOH | = 0,47 | % H |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,(SO_4H)_3$ | = 0,45 | % H |

5 a) **Triaethylendiaminkobaltiselenathydroselenat-hydrat**

$$[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix},H_2O$$

aus Trihydroselenat.

2 g Trientrihydroselenat (vgl. A4) wurden in 10 ccm eisgekühlter ca. 20prozentiger Selensäure gelöst und in der Kälte mit Alkohol gefällt. Das hellgelbe Salz, das ausfiel, wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug fast 2 g.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1311 g Substanz gaben 0,0381 g $CoSO_4$ | = 11,1 | % Co |
| 0,2388 g Substanz gaben 0,0695 g $CoSO_4$ | = 11,1 | % Co |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix},H_2O$ | = 10,8 | % Co |
| 0,2063 g Substanz gaben 0,0596 g Se | = 28,9 | % Se |
| 0,3120 g Substanz gaben 0,0904 g Se | = 29,0 | % Se |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix},H_2O$ | = 29,1 | % Se |
| 0,1226 g Substanz verbr. 4,6 ccm $n/_{20}$ KOH | = 0,19 | % H |
| Theorie für $[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix},H_2O$ | = 0,19 | % H |

5 b) **Triaethylendiaminkobaltiselenathydroselenat-hydrat**

$$[Co\,en_3]\,\begin{matrix}SeO_4\\SeO_4H\end{matrix},H_2O$$

aus normalem Trienkobaltiselenat.

2,5 g normales Trienkobaltiselenat, dessen Darstellung unter A6 beschrieben ist, wurde unter Umrühren in ca. 12 g eisgekühlter 20prozentiger Selensäure gelöst, mit Alkohol in der Kälte gefällt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Salz hatte die gleiche Farbe, wie das aus Trihydroselenat gewonnene. Die Ausbeute betrug reichlich 2 g.

Analyse:

0,1294 g Substanz verbr. 4,8 ccm $n/_{20}$ KOH = 0,19 % H
Theorie für $[Co\,en_3]\,{}^{SeO_4}_{SeO_4H},\ H_2O$ = 0,19 % H

6. **Normales Triaethylendiaminkobaltiselenat-hydrat**

$[Co\,en_3]_2\,(SeO_4)_3,\ H_2O$

2 g Trienselenathydroselenat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, sodann abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute des gelben Salzes betrug etwa $1^1/_2$ g.

Analyse:

0,2414 g Substanz gaben 0,0751 g $CoSO_4$ = 12,3 % Co
0,1936 g Substanz gaben 0,0638 g $CoSO_4$ = 12,5 % Co
Theorie für $[Co\,en_3]_2\,(SeO_4)_3,\ H_2O$ = 12,7 % Co
0,2414 g Substanz gaben 0,0609 g Se = 25,2 % Se
Theorie für $[Co\,en_3]_2\,(SeO_4)_3, H_2O$ = 25,6 % Se

Die erste Kobaltbestimmung wurde mit derselben Einwage gemacht, die zur Selenbestimmung gedient hatte. Das Se wurde gefällt und abfiltriert, das Filtrat davon eingedampft und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Der Wert ist um reichlich 0,4 % zu klein gefunden. Die Ähnlichkeit des normalen Trienselenats und des entsprechenden Sulfats war in bezug auf das Aussehen und das Verhalten eine weitgehende. Hier trat deutlich die enge zwischen Schwefel und Selen bestehende Verwandtschaft zutage. Es war kaum möglich, merkliche Unterschiede in der Löslichkeit beider Salze festzustellen. Die große Beständigkeit des Sulfats gegen verdünnte Säuren war auch beim Selenat zu beobachten, das im Gegensatz zu jenem beim Erhitzen schwächere Verwitterungserscheinungen aufwies, was wohl auf den geringeren Kristallwassergehalt zurückgeführt werden konnte.

7 a) **Chloropentamminkobaltidihydrosulfat**

$[Co\,(NH_3)_5\,Cl]\,(SO_4H)_2$

aus Chloropentamminkobaltichlorid.

5 g Chloropentamminkobaltichlorid wurden unter Eiskühlung mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und so lange verrührt, bis sich alles gelöst hatte. Die Lösung wurde sodann mehrere Tage lang im Vakuumexsikkator über

Schwefelsäure neben KOH, das zur Bindung der entweichenden Salzsäure diente, stehen gelassen. Die Fällung erfolgte darauf mit wasserfreiem Alkohol in der Kälte. Man erhielt ein rotviolettes Salz, das nach gründlichem Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol erneut in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wie oben behandelt und schließlich an der Luft getrocknet wurde. Die Ausbeute war fast quantitativ, d. h. 5 g Chloropentamminchlorid, die sich nach der Gleichung:

$$[Co(NH_3)_5Cl]\,Cl_2 + 2\,H_2SO_4 = [Co(NH_3)_5Cl]\,(SO_4H)_2 + 2\,HCl$$

umsetzten, ergaben 7 g Dihydrosulfat. Bei der Analyse konnte eine Titration der sauren Wasserstoffatome nicht vorgenommen werden, da die intensive Eigenfarbe der Lösung das Erkennen eines scharfen Farbumschlages des Indikators verhinderte. Die Analyse mußte sich daher auf die Kobalt- und Schwefelbestimmung beschränken. Das Vorhandensein von Cl innerhalb des Komplexes wurde nach Zerstörung des letzteren durch Fällen mit Silbernitrat nachgewiesen.

Analyse:

0,1401 g Substanz gaben 0,0584 g $CoSO_4$ = 15,9 % Co
0,1635 g Substanz gaben 0,0684 g $CoSO_4$ = 15,9 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_5Cl]\,(SO_4H)_2$ = 15,8 % Co
0,1476 g Substanz gaben 0,1828 g $BaSO_4$ = 17,0 % S
0,2033 g Substanz gaben 0,2526 g $BaSO_4$ = 17,1 % S
Theorie für $[Co(NH_3)_5Cl]\,(SO_4H)_2$ = 17,2 % S

Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich; seine wässrige Lösung zeigt saure Reaktion. Durch Umkristallisieren des Dihydrosulfats aus Wasser gelangt man zum normalen Sulfat.

7 b) **Chloropentamminkobaltidihydrosulfat**

$$[Co\,NH_3)_5\,Cl]\,(SO_4H)_2$$

aus saurem Chloropentamminkobaltisulfat.

5 g saures Chloropentamminkobaltisulfat $[Co(NH_3)_5Cl]_2(HSO_4)_2SO_4$, das nach einem von H. Biltz und Alefeld[1]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde, wurden unter Eiskühlung mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und darin gelöst; man benötigte dazu ca. 40 ccm. Darauf wurde in der Kälte mit wasserfreiem Alkohol gefällt, abgesaugt und mit

[1]) Ber. **39** (1906), 3371.

wasserfreiem Alkohol gewaschen. Man erhielt so ein Salz von rotvioletter Farbe, das imAussehen dem aus Chloropentamminchlorid gewonnenen glich. Die Ausbeute betrug fast 6 g.

Analyse:

0,1700 g Substanz gaben 0,0689 g $CoSO_4$ = 15,5 % Co
0,1574 g Substanz gaben 0,0641 g $CoSO_4$ = 15,5 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_5Cl](SO_4H)_2$ = 15,8 % Co
0,1779 g Substanz gaben 0,2196 g $BaSO_4$ = 17,0 % S
0,1865 g Substanz gaben 0,2321 g $BaSO_4$ = 17,1 % S
Theorie für $[Co(NH_3)_5Cl](SO_4H)_2$ = 17,2 % S

8 a) **Nitroaquotetramminkobaltidihydrosulfat**

$[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SO_4H)_2$

aus Chloronitrotetramminchlorid.

Zu Chloronitrochlorid wurde unter Umrühren in der Kälte soviel konzentrierte Schwefelsäure gegeben, wie zum Lösen des Salzes erforderlich war, d. h. auf je 1 g des Salzes ca. 10 g Schwefelsäure. Dabei entwich in reichlichen Mengen HCl, und die Lösung nahm eine blutrote Farbe an. Die Isolierung eines reinen Salzes hieraus gestaltete sich jedoch außerordentlich schwierig und gelang erst nach vielen Mißerfolgen. Zunächst wurde versucht, aus der Lösung ein Salz zu gewinnen durch Zugabe von Wasser und folgende Kristallisation im Exsikkator. Doch sobald die Lösung mit $H_2O$ versetzt wurde, hatte die auftretende Erwärmung $NO_2$-Entwicklung zur Folge, die beim Arbeiten unter Eiskühlung schwächer war, jedoch nicht gänzlich verhindert werden konnte. Aus der Lösung, die eine violette Farbe annahm, fiel alsbald ein gelbes Salz aus, das sich als $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4$ erwies.

Darauf wurde der Versuch gemacht, durch Fällung mit Alkohol aus der konzentrierten schwefelsauren Lösung ein Salz zu gewinnen. Auch hier trat jedoch bei rascher Zugabe von $C_2H_5OH$ Erwärmung auf, die wieder $NO_2$-Entwicklung bewirkte. Man erhielt auf diese Weise ein Salz von rotvioletter Farbe, das sich jedoch unter dem Mikroskop als uneinheitlich erwies und ein Gemisch zweier Salze zu sein schien. Erst nach zahlreichen Versuchen wurde aus der blutroten Lösung ein einheitliches rotes Salz erhalten und zwar auf folgende Weise: 3 g Chloronitrotetramminkobaltichlorid wurden in ca. 15 ccm

konzentrierte Schwefelsäure eingeschüttet und sofort nach erfolgter Lösung in einem Eis-Kochsalzgemisch äußerst vorsichtig tropfenweise mit absolutem, vollkommen wasserfreiem Alkohol versetzt. Der Alkohol war durch mehrfache Destillation über Kalk unter Anwendung eines Golodetzapparates völlig entwässert worden. In einigen Fällen trat dennoch vorübergehend schwache $NO_2$-Entwicklung ein, die die Bildung eines einheitlichen Salzes verhinderte. Das reine Salz, welches man nur bei peinlichem Innehalten der obigen Vorschriften erhielt, hatte rote Farbe und erwies sich als

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SO_4H)_2.$$

Die Ausbeute war, wie meist bei alkoholischen Fällungen, die in konzentrierten schwefelsauren oder selensauren Lösungen vorgenommen werden, quantitativ. Sie betrug, wenn man von 3 g Chloronitrochlorid ausging, gemäß der Umsetzungsgleichung $[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]Cl, H_2O + 2\,H_2SO_4 = [Co(NH_3)_4(H_2O)(NO_2)](SO_4H)_2 + 2\,HCl$ reichlich 4 g. In wässriger Lösung zeigte das Salz saure Reaktion und ging sofort in das normale Sulfat von der Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4$ über, das im Gegensatz zum sauren in Wasser sehr schwer löslich ist. Der Löslichkeitsunterschied dieser beiden Salze war einer der Gründe, weshalb die Darstellung des Dihydrosulfates sich so schwierig gestaltete: Der geringste Wasserzusatz bewirkte Bildung des normalen Sulfates, wie andererseits die geringste Erwärmung $NO_2$-Entwicklung zur Folge hatte. Im Nitroaquodihydrosulfat liegt also ein äußerst labiles Produkt vor. Die intermediäre Leichtlöslichkeit des sauren Sulfates in Wasser konnte nur bei größter Aufmerksamkeit beobachtet werden. Denn das saure Salz löste sich in Wasser und fiel sofort als normales Sulfat wieder aus, so daß man streng genommen von einer „Lösung des sauren Sulfats in Wasser" nicht sprechen kann.

Bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure 1:1 bildete sich aus dem Nitroaquosalz wieder Chloronitrochlorid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]Cl$.

Analyse:

0,2384 g Substanz gaben 0,0972 g $CoSO_4$ = 15,5 % Co
0,1584 g Substanz gaben 0,0598 g $CoSO_4$ = 15,5 % Co
Theorie f. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SO_4H)_2$ = 15,3 % Co

0,3436 g Substanz gaben 0,4184 g $BaSO_4$ = 50,1 % $SO_4$
0,1433 g Substanz gaben 0,1741 g $BaSO_4$ = 50,0 % $SO_4$
Theorie f. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]\,(SO_4H)_2$ = 49,9 % $SO_4$

8 b) **Nitroaquotetramminkobaltidihydrosulfat**
$[Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)\,(H_2O)]\,(SO_4H)_2$
aus Nitroaquotetramminkobaltisulfat.

Löste man 2,5 g Nitroaquotetramminsulfat in etwa der zehnfachen Menge gekühlter konzentrierter Schwefelsäure auf, so erhielt man eine Lösung von blutroter Farbe, die völlig der bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu Chloronitrochlorid erhaltenen glich. Aus ihr ließ sich unter den beim vorigen Salz beschriebenen Bedingungen Nitroaquotetramminsulfat gewinnen $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4 + H_2SO_4 = [Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]\,(SO_4H)_2$. Die oben angegebene Menge Ausgangsmaterial ergab 3,5 g Ausbeute. Von diesem Salze wurde nur eine Co-Bestimmung gemacht, da es im Verein mit dieser durch die Darstellungsweise und das Aussehen, sowie seine saure Reaktion in wässriger Lösung hinreichend definiert schien.

Analyse:
0,3112 g Substanz gaben 0,1162 g $CoSO_4$ = 15,4 % Co
Theorie f. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]\,(SO_4H)_2$ = 15,3 % Co

Bezüglich der Konfiguration der $NO_2$- und $H_2O$-Gruppen im Nitroaquotetramminkomplex sei auf das im theoretischen Teil darüber Gesagte verwiesen.

9. **Nitroaquotetramminkobaltidihydroselenat**
$[Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)\,(H_2O)]\,(SeO_4H)_2$.

Für die Herstellung des Nitroaquodihydroselenats kam nicht der gleiche Weg in Frage, der zu dem entsprechenden Dihydrosulfat geführt hatte. Denn da die kostbare Selensäure in nur geringen Mengen zur Verfügung stand, mußte unter dem Gesichtspunkte größerer Sparsamkeit vorgegangen werden. Folgendes Verfahren kann für die Darstellung des Dihydroselenats empfohlen werden: 3 g Chloronitrochlorid werden in der Kälte mit der nur doppelten Menge konzentrierter Selensäure innig verrührt. Dabei entweicht Cl, und es entsteht eine schön rote, dickflüssige Masse, die auf Ton gestrichen und im Chlorkalziumexsikkator neben KOH getrocknet wird. Wenn sie völlig trocken ist, wird sie mehrmals

in wasserfreiem Alkohol geschlämmt, dann abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft und dann im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute ist minder gut, als bei Salzen, die durch Fällung gewonnen werden, da das Produkt nicht quantitativ vom Tonteller entfernt werden kann, doch läßt sich die adsorbierte Selensäure wiedergewinnen. 3 g Ausgangsmaterial ergaben $2^1/_2$ g des Salzes von der Formel

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SeO_4H)_2.$$

Analyse:

0,3312 g Substanz gaben 0,1084 g $CoSO_4$ = 12,5 % Co
0,2887 g Substanz gaben 0,0935 g $CoSO_4$ = 12,3 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SeO_4H)_2$ = 12,3 % Co
0.5197 g Substanz gaben 0,1717 g Se = 59,74 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)](SeO_4H)_2$ = 59,72 % $SeO_4$

Das Salz hatte rotgelbe Farbe und wies auch sonst weitgehende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Sulfat auf. In wässriger Lösung ging es unter saurer Reaktion über in das

**Normale Nitroaquotetramminkobaltiselenat**

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SeO_4.$$

Durch Umkristallisieren von Nitroaquotetrammindihydroselenat in heißem Wasser erhielt man das gelbe, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche normale Selenat. Es glich in der Farbe und den Löslichkeitsverhältnissen dem schon bekannten analogen Sulfat. 2 g Dihydroselenat ergaben $1^1/_2$ g des normalen Salzes.

Analyse:

0,0923 g Substanz gaben 0,0432 g $CoSO_4$ = 17,8 % Co
0,1173 g Substanz gaben 0,0546 g $CoSO_4$ = 17,7 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SeO_4$ = 17,6 % Co
0,1744 g Substanz gaben 0,0413 g Se = 42,8 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SeO_4$ = 42,8 % $SeO_4$

B. Salze, die im Anschluß an die Untersuchungen des Wernerschen Chloronitrochlorids gefunden wurden.

**Dihydroselenatotetramminkobaltiselenat-Tetrahydrat**

$$[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]_2SeO_4, 4H_2O.$$

Die Darstellung dieses interessanten Salzes wurde bereits im Anschluß an die im ersten Teil der Arbeit aufgestellte

Hydrosulfattheorie besprochen. Es sei daher hier nur eine genaue Beschreibung der Gewinnungsbedingungen gegeben. 3 g Chloronitrochlorid wurden mit 10 ccm konzentrierter Selensäure durch inniges Verrühren vermischt, wobei Cl in reichlichen Mengen entwich. Um die selenige Säure zu entfernen, die sich durch die Reduktion der Salzsäure gebildet hatte, wurde die rote dickflüssige Masse durch einen weitporigen Goochtiegel gesaugt. Der darin verbleibende Rückstand wurde erneut mit 10 ccm Selensäure übergossen und schwach erwärmt. Dabei trat nach einiger Zeit plötzlich spontanes Aufschäumen der Masse ein, und $NO_2$ entwich in dichten braunen Schwaden. Aus der Lösung, die eine violette Farbe annahm, wurde nach dem Abkühlen ein violettes Salz mit wasserfreiem Alkohol gefällt, das nach dem Abfiltrieren leider nicht in kristallinem Zustande erhalten werden konnte. In einen solchen ging es erst über, nachdem es mit wenigen ccm Wasser übergossen und längere Zeit gerieben worden war. Dann wurde das Salz abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 g.

Analyse:

0,3671 g Substanz gaben 0,1072 g $CoSO_4$ = 11,1 % Co
0,3320 g Substanz gaben 0,0976 g $CoSO_4$ = 11,2 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]_2SeO_4, 4H_2O$ = 11,3 % Co
0,2737 g Substanz gaben 0,1034 g Se = 68,3 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]_2SeO_4, 4H_2O$ = 68,4 % $SeO_4$

Daß die Verteilung der ionogen gebundenen und der im Kern stehenden Selenatgruppen der Formel $[Co(NH_3)_4(SeO_4H)_2]_2SeO_4$ entspricht, konnte durch „fraktionierte Fällung" der Selensäure nachgewiesen werden, die noch eine weitere interessante Beobachtung im Gefolge hatte. Eine abgewogene Menge Salz wurde in kaltem Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt, der weiße Niederschlag von $BaSeO_4$ in einem Goochtiegel gesammelt und bei wenig über 100° im Trockenschranke getrocknet und gewogen. Die Menge entsprach einem Mol Selensäure der angegebenen Formel. Als darauf das Filtrat mäßig erwärmt wurde, fiel nach einiger Zeit eine neue Menge $BaSeO_4$ aus, die gleichfalls im Goochtiegel zur Wägung gebracht wurde. Die Wägung ergab die Tatsache, daß zwei weitere Mole Selensäure abgeschieden worden

waren, was sich in folgender Weise deuten läßt: Durch die Erwärmung wurde aus den beiden $SeO_4H$-Gruppen im Kern, deren Beständigkeit in wässriger Lösung nach der Hydrosulfattheorie eine geringe ist, ein Mol Selensäure abgespalten. An die frei werdende Stelle ist wahrscheinlich ein Mol $H_2O$ getreten, so daß man dem Kern nach der Umwandlung, wohl folgende Konstitution zuschreiben konnte: $[Co(NH_3)_4(H_2O)(SeO_4)]$. Ein Salz, dessen Komplex diese Zusammensetzung aufweist, ist weiter unten unter S. 38 und 39 beschrieben. Die Fällung der restlichen zwei Mole Selensäure im Dihydroselenatotetramminkobaltiselenat erfolgte nach dem Kochen der Lösung mit Salzsäure, wodurch der Komplex zerstört wurde. Die erhaltenen Werte besaßen nicht das Maß von Genauigkeit, das zu einer exakten quantitativen Analyse erforderlich ist, doch schien es ausreichend, um die für das Salz angenommene Konstitution erneut in hohem Maße wahrscheinlich zu machen.

**Selenatoaquotetramminkobaltiselenat**

$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SeO_4$.

Durch eine geringe Modifizierung des eben beschriebenen Verfahrens hinsichtlich der Selensäurekonzentration gelangte man zu einem gänzlich anderen Produkte. Wenn man statt der konzentrierten Selensäure halbkonzentrierte auf Chloronitrochlorid unter schwachem Erwärmen einwirken ließ, entwich wie oben Cl und $NO_2$, doch trat an deren Stelle in den Komplex ein Selenatorest und Wasser nach der Gleichung:

$$2\,[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]\,Cl,\,H_2O + 3\,H_2SeO_4 + H_2O = [Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SeO_4 + 3\,HCl + 2\,HNO_2.$$

Wenn man von 5 g Chloronitrochlorid ausging, erhielt man $5^1/_2$ g Selenatoaquoselenat. Das gewonnene Salz wurde im Trockenschranke auf 100° erhitzt und analysiert.

Analyse:

| | |
|---|---|
| 0,1520 g Substanz gaben 0,0649 g $CoSO_4$ | = 16,2 % Co |
| 0,2331 g Substanz gaben 0,0991 g $CoSO_4$ | = 16,2 % Co |
| Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SeO_4$ | = 16,4 % Co |
| 0,2532 g Substanz gaben 0,0834 g Se | = 59,6 % $SeO_4$ |
| Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SeO_4$ | = 59,7 % SeO |

Das Salz hatte dunkelkirschrote bis violette Farbe. In Wasser war es leicht löslich, durch Kochen der wässrigen Lösung trat allmählich Zersetzung ein. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf über 100° veränderte es sich nicht.

**Selenatoaquotetramminhydroselenat**

$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]SeO_4H$.

Das normale Selenat ging beim Behandeln mit konzentrierter Selensäure in der Kälte in das saure Selenat über, das sich durch Lösen in Wasser wieder rückwärtig in das normale Selenat verwandeln ließ. Ausbeute von 1 g normalem Selenat= reichlich 1 g saures Selenat.

Analyse:

0,1346 g Substanz gaben 0,0490 g $CoSO_4$ = 13,9 % Co
0,3022 g Substanz gaben 0,1104 g $CoSO_4$ = 13,9 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]SeO_4H$ = 13,6 % Co
0,3789 g Substanz gaben 0,1389 g $CoSO_4$ = 66,3 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]SeO_4H$ = 66,2 % $SeO_4$

**Selenatoaquotetramminkobaltichlorid**

$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$.

3 g Selenatoaquotetramminkobaltiselenat wurden mit 30 ccm halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und gelinde auf etwa 40 ° erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde erkalten gelassen und mit Alkohol gefällt. Man erhielt so $2^1/_2$ g eines violetten Salzes der Formel $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$.

Analyse:

0,1914 g Substanz gaben 0,0930 g $CoSO_4$ = 18,5 % Co
0,2117 g Substanz gaben 0,1023 g $CoSO_4$ = 18,4 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$ = 18,2 % Co
0,3457 g Substanz gaben 0,0845 g Se = 44,2 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$ = 44,2 % $SeO_4$
0,2173 g Substanz gaben 0,0985 g AgCl = 11,2 % Cl
0,1955 g Substanz gaben 0,0880 g AgCl = 11,1 % Cl
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$ = 11,0 % Cl

Das Salz war in Wasser sehr leicht löslich. Auf Zusatz von $BaCl_2$ fiel erst nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, beim Erhitzen trat sofort eine starke Fällung ein.

**Sulfatoaquotetramminkobaltisulfat**

$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 2C_2H_5OH$

$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$ und

$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2.SO_4, 4H_2O.$

Es wurde oben (vgl. A 8 a) erwähnt, daß bei dem Versuche, aus der blutroten Lösung von Chloronitrotetramminchlorid in konzentrierter Schwefelsäure durch Zugabe von Wasser ein Salz zu gewinnen, die auftretende Erwärmung $NO_2$-Entwicklung zur Folge hatte, und daß die Lösung, aus der das schwerlösliche $[Co(NH_3)_4(NO_2)(H_2O)]SO_4$ isoliert worden war, eine violette Farbe annahm. Zu einem Stoffe von ähnlicher Farbe gelangte man, wenn man eine Lösung von Chloronitrochlorid in konzentrierter Schwefelsäure einige Tage bei Zimmertemperatur stehen ließ; es machte sich dann ein langsamer Farbübergang von blutrot zu violett bemerkbar. In beiden Fällen schien das Entweichen von $NO_2$ der Anlaß zur Farbänderung gewesen zu sein, und es schien der Mühe wert, die Verhältnisse genauer aufzuklären. Zu diesem Zwecke mußte die Reaktion so geleitet werden, daß $NO_2$ quantitativ entwich. Bei schwachem Erwärmen und Zugabe von Wasser war $NO_2$-Entwicklung bemerkbar, doch konnte so ein völlig $NO_2$-freies Produkt nicht erhalten werden, da man mit der Temperatur nicht zu hoch gehen durfte. Dagegen bewährte sich ein kleiner Kunstkniff, bei dessen Anwendung man reines Salz erhielt. Die Lösung wurde vorsichtig in einem dickwandigen Gefäß erwärmt, das durch kräftiges Saugen stark evakuiert wurde, sodaß man das sich entwickelnde $NO_2$ sofort wegführte. Dadurch wurde nach dem Massenwirkungsgesetz die Besetzung der freiwerdenden Stelle durch den Sulfatorest wesentlich erleichtert. Die Masse wurde währenddessen dauernd lebhaft geschüttelt. Die Fällung erfolgte nach dem Abkühlen mit wasserfreiem Alkohol. Dem Salze, das man so erhalten hatte, kam folgende Formel zu:

$$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 2C_2H_5OH,$$

und zwar erhielt man aus 3 g Chloronitrochlorid 3 g Sulfatoaquosulfat. Das Alkoholat ging beim Erhitzen auf 80° in das alkoholfreie Salz der Formel $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$ über, das sich nach längerem Liegen an der Luft in das beständige Tetrahydrat $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ verwandelte.

Analyse des Alkoholates:

0,2633 g Substanz gaben 0,1205 g $CoSO_4$ = 17,5 % Co
0,2214 g Substanz gaben 0,1020 g $CoSO_4$ = 17,6 % Co
Theorie f. $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 2C_2H_5OH$ = 17,6 % Co
0,4690 g Substanz gaben 0,4922 g $BaSO_4$ = 43,2 % $SO_4$
0,1950 g Substanz gaben 0,2044 g $BaSO_4$ = 43,1 % $SO_4$
Theorie f. $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 2C_2H_5OH$ = 43,0 % $SO_4$

Analyse des alkoholfreien Salzes:

0,1135 g Substanz gaben 0,0611 g $CoSO_4$ = 20,5 % Co
0,2611 g Substanz gaben 0,1402 g $CoSO_4$ = 20,5 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$ = 20,4 % Co
0,3111 g Substanz gaben 0,3790 g $BaSO_4$ = 50,1 % $SO_4$
0,1108 g Substanz gaben 0,1344 g $BaSO_4$ = 49,9 % $SO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$ = 49,8 % $SO_4$

Analyse des Tetrahydrates:

0,0995 g Substanz gaben 0,0477 g $CoSO_4$ = 18,3 % Co
0,1715 g Substanz gaben 0,0818 g $CoSO_4$ = 18,2 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ = 18,1 % Co
0,3116 g Substanz gaben 0,3362 g $BaSO_4$ = 44,4 % $SO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ = 44,3 % $SO_4$

Sulfatoaquosulfat gab in wässriger Lösung mit Bariumchlorid sofort eine weiße Fällung von Bariumsulfat. Das Filtrat davon gab nach Aufkochen und Zusatz von Bariumchlorid nochmals eine Bariumsulfatfällung. Ionogen gebundener und komplex gebundener $SO_4$-Rest reagieren also nicht gleichzeitig.

**Sulfatoaquotetramminkobaltichlorid**

$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$.

Aus Sulfatoaquosulfat wurde nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure 1:1 und Fällung mit Alkohol das Chlorid der Reihe gewonnen, ein in Wasser leicht lösliches violettrotes Salz, das bei Verwendung von 5 g Sulfat in einer Ausbeute von fast 4 g erhalten wurde.

Analyse:

0,1744 g Substanz gaben 0,0983 g $CoSO_4$ = 21,5 % Co
0,2041 g Substanz gaben 0,1147 g $CoSO_4$ = 21,4 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$ = 21,3 % Co

0,1933 g Substanz gaben 0,1624 g $BaSO_4$ = 34,6 % $SO_4$
0,1272 g Substanz gaben 0,1071 g $BaSO_4$ = 34,6 % $SO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$ = 34,7 % $SO_4$
0,1771 g Substanz gaben 0,0928 g AgCl = 13,0 % Cl
0,1483 g Substanz gaben 0,0775 g AgCl = 12,9 % Cl
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$ = 12,9 % Cl

Die Ähnlichkeit dieses Salzes sowie des Sulfatoaquosulfates mit den entsprechenden Selenaten in bezug auf das physikalische Verhalten war so weitgehend, daß hier auf das bei der Beschreibung jener Salze Gesagte verwiesen werden kann.

**Sulfatoaquotetramminkobaltiselenat-tetrahydrat**

$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4, 4H_2O$.

Der Austausch des ionogen gebundenen Cl im Sulfatoaquochlorid gegen den Selenatrest ging glatt vonstatten. Wenn man 2 g Sulfatoaquochlorid in 20 ccm Wasser löste und mit der berechneten Menge Silberselenat, in unserem Falle 1,3 g, in der Kälte zusammengab und kräftig durchschüttelte, so bildete sich in doppelter Umsetzung Sulfatoaquoselenat und Silberchlorid nach der Gleichung:

$$2\,[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl + Ag_2SeO_4 = [Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4 + 2\,AgCl.$$

Die vom ausgeschiedenen Silberchlorid befreite Lösung wurde dann in der Kälte mit wasserfreiem Alkohol versetzt und der Sulfatoaquoselenatniederschlag abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein analysenreines Salz erhalten, dessen Ausbeute reichlich 1 g betrug. Das Salz bestand aus schönen kirschroten bis violetten Kristallnadeln.

Analyse:

0,1377 g Substanz gaben 0,0612 g $CoSO_4$ = 17,0 % Co
0,1557 g Substanz gaben 0,0694 g $CoSO_4$ = 17,0 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4, 4H_2O$ = 16,9 % Co
0,1589 g Substanz gaben 0,1060 g $BaSO_4$ = 27,4 % $SO_4$
0,1712 g Substanz gaben 0,1144 g $BaSO_4$ = 27,5 % $SO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4, 4H_2O$ = 27,5 % $SO_4$
0,2174 g Substanz gaben 0,0248 g Se = 20,6 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4, 4H_2O$ = 20,5 % $SeO_4$

Daß Schwefelsäure und Selensäure in diesem Salze verschieden gebunden waren, und zwar daß die Selensäure locker ionogen, die Schwefelsäure dagegen, da im Komplex befindlich, fest gebunden war, ließ sich leicht nachweisen. Denn Bariumchlorid erzeugte in der wässrigen Lösung einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren und Aufkochen mit Salzsäure löste. Er bestand also aus Bariumselenat. Das Filtrat dieses Niederschlages gab nach Aufkochen mit Bariumchlorid erneut eine Fällung, die wegen ihrer Unveränderlichkeit gegen konzentrierte Salzsäure als Bariumsulfat erkannt wurde.

**Selenatoaquotetramminkobaltisulfat-tetrahydrat**

$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O.$

Die Darstellung dieses Salzes schloß sich in jeder Beziehung an die des entsprechenden Sulfatoaquoselenats an, indem sich das Selenatoaquochlorid durch Umsetzung mit Silbersulfat in Selenatoaquosulfat verwandeln ließ nach der Gleichung:

$$2\,[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]\,Cl + Ag_2SO_4 = [Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4 + 2\,AgCl.$$

Um bei Verwendung von 2 g Selenatoaquochlorid das ionogene Cl durch den $SO_4$-Rest zu erstzen, brauchte man 1 g Silbersulfat. Die Ausbeute an reinem, aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Salz betrug fast 1 g.

Analyse:

0,1679 g Substanz gaben 0,0694 g $CoSO_4$ = 15,8 % Co
0,1273 g Substanz gaben 0,0528 g $CoSO_4$ = 15,8 % Co
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ = 15,8 % Co
0,1365 g Substanz gaben 0,0416 g $BaSO_4$ = 12,5 % $SO_4$
0,1147 g Substanz gaben 0,0355 g $BaSO_4$ = 12,7 % $SO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ = 12,9 % $SO_4$
0,2011 g Substanz gaben 0,0429 g Se = 38,6 % $SeO_4$
Theorie für $[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$ = 38,5 % $SeO_4$

An der Konstitution dieses Salzes konnte kein Zweifel bestehen. Denn auf Zusatz von Bariumchlorid zu der schwach salzsauren wässrigen Lösung fiel zuerst nur Bariumsulfat aus. Nach dem Abfiltrieren und Aufkochen der klaren Lösung zeigte sich dann ein neuer weißer Niederschlag, der sich durch

sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure als Bariumselenat zu erkennen gab.

Durch die wechselseitige Substitution von Schwefel- und Selensäure in den vier Salzen

$$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$$
$$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4$$
$$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SeO_4$$
$$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4$$

wird wegen der ganz ungemein großen Ähnlichkeit beider Säuren keinerlei merkliche Änderung der Eigenschaften der Salze herbeigeführt. Diese gleichen sich vielmehr in ihrem Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen so sehr, daß sie durch diese beiden Kriterien von einander nicht unterschieden werden können. Sie bestehen übereinstimmend aus dunkelkirschroten bis violetten Nadeln und sind sämtlich sehr leicht löslich in Wasser.

## Zusammenfassung.

1. Es wurde zunächst untersucht, aus welchen Gründen in der bisherigen Kobaltkomplexliteratur unter den Hexammin- und Monazidopentamminsalzen reine Hydrosulfate oder Hydroselenate fehlen. Diese Untersuchung ergab, daß stets unter Bedingungen gearbeitet worden war, auf Grund deren man solche Salze nicht hatte erhalten können.

2. Danach wurde mit Hilfe physiko-chemischer Daten eine Theorie aufgestellt, die die grundsätzliche Gewinnung reiner Hydrosulfate und Hydroselenate ermöglichte.

3. Die Richtigkeit dieser Hydrosulfattheorie wurde durch eine Anzahl Beispiele von dargestellten Hydrosulfat- und Hydroselenatsalzen bewiesen.

4. Diese Theorie konnte auch auf innerkomplexe Besetzung mit Hydrosulfatresten ausgedehnt werden.

5. Die Richtigkeit dieser erweiterten Theorie wurde gleichfalls durch ein Beispiel belegt.

6. Durch die Aufstellung der Hydrosulfattheorie ergab sich die Möglichkeit, eine zwischen Werner und Jörgensen bestehende, bisher nicht entschiedene Streitfrage zu klären.

7. Die Konfiguration des Chloronitrochlorids und Nitroaquosulfats konnte aufgeklärt werden.

8. Die bisher bekannten Fälle von Ionisationsisomerie wurden durch einen neuen aus der Diazidotetramminreihe erweitert.

9. Im Verlaufe der Arbeit wurden folgende komplexe Kobaltisulfate und -selenate neu dargestellt und untersucht:

Triaethylendiaminkobaltitrihydrosulfat

$[Co\ en_3]\ (SO_4H)_3$

Triaethylendiaminkobaltisulfathydrosulfat-hemihydrat

$[Co\ en_3]\ \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4H \end{matrix},\ ^1/_2\ H_2O$

Normales Triaethylendiaminkobaltisulfat-tetrahydrat

$[Co\ en_3]_2\ (SO_4)_3,\ 4\ H_2O$

Triaethylendiaminkobaltitrihydroselenat

$[Co\ en_3]\ (SeO_4H)_3$

Triaethylendiaminkobaltiselenathydroselenat-hydrat

$[Co\ en_3]\ \begin{matrix} SeO_4 \\ SeO_4H \end{matrix},\ H_2O$

Normales Triaethylendiaminkobaltiselenat-hydrat

$[Co\ en_3]_2\ (SeO_4)_3,\ H_2O$

Chloropentamminkobaltidihydrosulfat

$[Co\ (NH_3)_5\ Cl]\ (SO_4H)_2$

Nitroaquotetramminkobaltidihydrosulfat

$[Co\ (NH_3)_4\ (NO_2)\ (H_2O)]\ (SO_4H)_2$

Nitroaquotetramminkobaltidihydroselenat

$[Co\ (NH_3)_4\ (NO_2)\ (H_2O)]\ (SeO_4H)_2$

Normales Nitroaquotetramminkobaltiselenat

$[Co\ (NH_3)_4\ (NO_2)\ (H_2O)]\ SeO_4$

Dihydroselenatotetramminkobaltiselenat-tetrahydrat

$[Co\ (NH_3)_4\ (SeO_4H)_2]_2\ SeO_4,\ 4\ H_2O$

Selenatoaquotetramminkobaltiselenat

$[Co\ (NH_3)_4\ (SeO_4)\ (H_2O)]_2\ SeO_4$

Selenatoaquotetramminkobaltihydroselenat

$[Co\ (NH_3)_4\ (SeO_4)\ (H_2O)]\ SeO_4H$

Selenatoaquotetramminkobaltichlorid
$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]Cl$

Sulfatoaquotetramminkobaltisulfat
$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 2C_2H_5OH$
$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4$
$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O$

Sulfatoaquotetramminkobaltichlorid
$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]Cl$

Sulfatoaquotetramminkobaltiselenat-tetrahydrat
$[Co(NH_3)_4(SO_4)(H_2O)]_2SeO_4, 4H_2O$

Selenatoaquotetramminkobaltisulfat-tetrahydrat
$[Co(NH_3)_4(SeO_4)(H_2O)]_2SO_4, 4H_2O.$

# Lebenslauf.

Ich, Kurt Gröhler, Sohn des Oberstudienrats Professor Dr. Hermann Gröhler und seiner Ehefrau Elsa, geb. Augustin, bin am 29. März 1900 zu Breslau geboren. Meine Schulbildung verdanke ich dem Friedrichs-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf trat ich als Fahnenjunker in das Feldartillerie-Regiment Nr. 57 ein und verblieb hier, zuletzt im Grenzschutz, bis Juli 1919. Von da an widmete ich mich an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau dem Studium der Chemie und der Nationalökonomie und legte hier die anorganische und organische Verbandsprüfung ab. Darauf ging ich zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit über, deren Thema mir Herr Professor Dr. Julius Meyer stellte. Während meiner Studienzeit habe ich an den Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren teilgenommen: Arndt, Biltz, Cloos, Helfritz, Herz, Hesse, Königs, Lummer, Jul. Meyer, Milch, Mitscherlich, Neumann, Ruff. Ihnen allen bin ich für die Förderung meiner Studien aufrichtig dankbar.